

I. Ueber die Bestimmung der Zähigkeit einer Flüssigkeit durch den Ausfluss aus Röhren;
von Ed. Hagenbach.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Fortschritte der neuen Physik hauptsächlich bedingt sind durch die genauere Kenntniss aller der Thatsachen, die einen Schluss zu ziehen gestatten auf die moleculare Constitution der Materie; hierher gehören vor allem die *Cohärenzerscheinungen*. Wir können dieselben in zwei Gruppen bringen. Die erste Gruppe enthält die *statischen Cohärenzerscheinungen*, das heisst die, welche sich beim ruhenden Zustande der einzelnen Theilchen zeigen; die zweite hingegen die *dynamischen*, das heisst die, welche beim Verschieben der einzelnen Theilchen über einander auftreten. Was die flüssigen Körper betrifft, so gehören Festigkeit, Elasticität und Capillarität zu der ersten Gruppe; der zweiten aber gehört die *Zähigkeit* oder *Klebrigkeit* an, d. h. die Kraft, die nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht mit einer gewissen Geschwindigkeit an einer anliegenden vorbeizuschieben. Die Untersuchung dieser Grösse ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Man muss sich wundern, dass bei der grossen Anstrengung, die sowohl von Mathematikern als Physikern auf die Erklärung der Capillaritätserscheinungen verwendet wurde, die Untersuchung der Zähigkeit nur ziemlich selten den Gegenstand einer physikalischen Arbeit bildete und hauptsächlich nur von Praktikern bei der Behandlung des Ausflusses durch Röhren der Erforschung werth geachtet wurde. Und doch ist es keine Frage, dass dieselbe wesentlich zur

genauern Kenntnifs des flüssigen Zustandes gehört, und dafs auch diese Gröfse mit einer Menge anderer Erscheinungen im innigsten Zusammenhange steht; hat ja doch Hr. Wiedemann durch seine Arbeit: *Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule und ihre Beziehungen zur Elektrolyse* ¹⁾ gezeigt, wie selbst in einem Capitel, wo man es am wenigsten erwartet hätte, die Zähigkeit eine so bedeutende Rolle spielt. Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, dafs auch die Praxis mannichfach dieser Gröfse bedarf, sey es zur Berechnung des Ausflusses durch Röhren, oder auch zur Charakteristik verschiedener Flüssigkeiten, wie dies durch Hrn. Schübler geschah bei der Beschreibung der fetten Oele Deutschlands ²⁾ und von Hrn. Charles Dollfus bei der Untersuchung des zum Zeugdruck verwendbaren Gummiwassers ³⁾; das Instrument, das zur Bestimmung der Zähigkeit diente, wurde Viscosimeter genannt.

In der Hydrostatik und Hydrodynamik begnügte man sich lange mit der Newton'schen Definition: *fluidum est corpus omne, cuius partes cedunt vi cuique illatae et cedendo facile moventur inter se.*

Und es erklärt sich daher, dafs die klassischen mathematischen Untersuchungen eines Dan. Bernoulli ⁴⁾, D'Alembert ⁵⁾ und Euler ⁶⁾ in der Hydrodynamik Resultate liefern mußten, die oft wenig mit der Erfahrung übereinstimmten. Bernoulli begnügte sich einfach an einer Stelle zu sagen:

1) Diese Annalen Bd. XCIX, S. 177.

2) Erdmann, Journal für praktische Chemie, Bd. II, 1828, S. 349.

3) *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse* No. 21, p. 14 — 23.

4) *Danielis Bernoulli Hydrodynamica.*

5) *D'Alembert, Traité de l'équilibre et du mouvement des fluides, nouvelle édit. Paris 1770.*

6) Euler, *De motu fluidorum lineari potissimum aquae. Nov. comm. acad. scient. imper. Petrop. Tom. XV, 1770. p. 219.*

Die Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung flüssiger Körper, dargestellt von Leonhard Euler. Uebersetzt mit Zusätzen von H. W. Brandes. Leipzig 1806.

Enormes has differentias maxima ex parte adhaesioni aquae ad latera tubi tribuo, quae certe adhaesio in hujusmodi casibus incredibilem exercere potest effectum¹⁾.

Was Euler betrifft, so können wir nur Prony beistimmen, wenn er sagt:

On a lieu de regretter et il est même étonnant, que le célèbre Euler, qui dans le cours de ses immenses travaux a souvent dirigé son attention sur des problèmes physico-mathématiques et sur des objects d'application, n'ait pas cherché à traiter la théorie des fluides en ayant égard à la cohésion des molécules et à quelque espèce de frottement; n'eût il fait entrer ces résistances dans l'analyse que sous une forme purement hypothétique, il serait curieux de savoir, comment il envisageait leur effet; mais je ne connais aucun de ses mémoires, où il en soit question.

Es war den practischen Versuchen von Mariotte ²⁾, Couplet ³⁾, Bossut ⁴⁾, Dubuat ⁵⁾, Girard ⁶⁾ und den Berechnungen von Prony ⁷⁾ und Eytelwein ⁸⁾ vorbehalten, in der Hydraulik eine neue Bahn zu brechen durch die Einführung des Widerstandes, der beim Fließen des Wassers eintritt.

Es fragt sich nun, welches die beste Methode sey, die

1) *Hydrodynamica sect. III, §. 27.*

2) *Mariotte, Traité du mouvement des eaux. Nouvelle édition. Paris 1718.*

3) *Couplet, Recherches sur le mouvement des eaux. Histoire de l'ac. royale des sciences. année 1732.*

4) *Bossut, Traité élémentaire d'hydrodynamique. Paris 1775.*

5) *Dubuat, Principes d'hydraulique, vérifiés par un grand nombre d'expériences. nouv. édit. Paris 1786.*

6) *Girard, Mémoire sur le mouvement des fluides dans les tubes capillaires et l'influence de la température sur ce mouvement. Mémoire de la Classe des scienc. math. et phys. de l'Institut. 1813. 14. 15.*

7) *Prony, Recherches physico-mathématiques sur la théorie des eaux courantes. Paris 1804.*

8) *Eytelwein, Untersuchungen über die Bewegung des Wassers. Abhandl. der königl. Akad. d. Wissensch. in Berlin. 1814—15. S. 137.*

Zähigkeit einer Flüssigkeit zu bestimmen. Es sind hauptsächlich drei dazu angewendet worden:

- 1) Schwingungen von Platten in der Flüssigkeit,
- 2) Schwingungen der Flüssigkeit in U-förmigen Röhren,
- 3) Ausfluß durch Röhren.

Die schönen Versuche von Hrn. Magnus ¹⁾ gestatten wohl manchen Schluß auf die Cohäsion der Flüssigkeiten; einer numerischen Berechnung der Zähigkeit können sie aber wohl kaum als Grundlage dienen, da die Rechnungen zu complicirt würden.

Die erste Methode wurde von Coulomb ²⁾ angewendet; er beobachtete die Abnahme der Schwingungen eines in die Flüssigkeit eingetauchten und an einem dünnen Drahte aufgehängten Körpers und berechnete daraus die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit. Für eine in sich schwingende Scheibe fand er den Widerstand der Geschwindigkeit proportional, besonders wenn die Geschwindigkeit nicht sehr bedeutend war; bei den Schwingungen eines Cylinders hingegen, dessen Axe senkrecht auf der Drehungsaxe stand, so daß der Cylinder einen Theil des Wassers vor sich wegtreiben mußte, wurde der Widerstand durch zwei Glieder ausgedrückt, von welchen das eine die erste, das andere die zweite Potenz der Geschwindigkeit enthielt.

Später sind von Hrn. Moritz ³⁾ nach derselben Methode noch einige Versuche angestellt worden, hauptsächlich um den Einfluß der Temperatur zu bestimmen.

Es ist keine Frage, daß bei diesen Untersuchungen ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen ist, und daß auch der Gesamtwiderstand als Function der Geschwindigkeit hiernach bestimmt werden kann. Wenn man sich

- 1) Magnus, Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten. Diese Annalen Bd. 80, S. 3. Hydraulische Untersuchungen. Diese Annalen, Bd. 95, S. 1.
- 2) Coulomb. *Expériences destinées à déterminer la cohérence des fluides. Mémoire de l'Institut national. Tome III, p. 261.*
- 3) Moritz, einige Bemerkungen über Coulomb's Verfahren, die Cohäsion der Flüssigkeiten zu bestimmen. Diese Annalen Bd. 70.

aber damit nicht begnügt, sondern die Gesamtwirkung zurückführen will auf die Reibung der einzelnen Schichten der Flüssigkeit an einander, so wird in diesem Falle die Rechnung sehr complicirt, hauptsächlich weil sich die Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung ändert, und weil, wenn man nicht ein unendlich großes Gefäß einführen will, die Gestalt des Gefäßes mit in Rechnung gezogen werden muß.

Ähnliche Einwürfe lassen sich gegen die Methode erheben, die Zähigkeit zu bestimmen aus der Abnahme der Schwingungen in einer U-förmigen Röhre. So viel mir bekannt, hat zuerst Lambert ¹⁾ diese Methode zur Bestimmung der Zähigkeit vorgeschlagen.

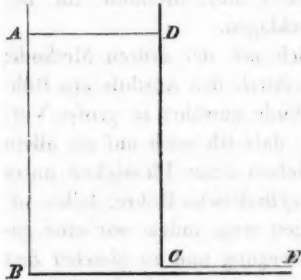
Ganz anders verhält es sich mit der dritten Methode, die Zähigkeit einer Flüssigkeit durch den Ausfluß aus Röhren zu bestimmen. Diese Methode gewährt so große Vortheile vor den beiden andern, daß ich mich auf sie allein beschränken werde. Beim Fließen einer Flüssigkeit unter constantem Druck durch eine cylindrische Röhre, fallen offenbar die obigen Einwendungen weg, indem wir eine geradlinige und gleichförmige Bewegung und zu gleicher Zeit eine leicht in Rechnung zu bringende Gestalt des Gefäßes haben. Unsere Hauptaufgabe wird also seyn, die Theorie des Ausflusses einer Flüssigkeit unter constantem Druck durch eine gerade cylindrische Röhre zu ermitteln.

Es fehlt durchaus nicht an theoretischen und noch weniger an experimentellen Untersuchungen über diesen Gegenstand, und doch bleibt noch vieles zu leisten übrig, besonders was die Uebereinstimmung der Theorie mit den empirisch gefundenen Formeln betrifft. Vor Allem aber möchte man sich wundern, daß, einige Untersuchungen von Hrn. Baurath Hagen abgerechnet, nirgends der Versuch gemacht worden ist, die Zähigkeit einer Flüssigkeit auf den numerischen Werth der Kraft zurückzuführen, die zur Verschiebung zweier Flüssigkeitsschichten nöthig ist; erst

1) *Lambert, sur les fluides considérés relativement à l'hydrodynamique. Mémoires de l'Acad. de Berl. 1784.*

wenn dieß geschehen, kann es möglich seyn, den Zusammenhang zwischen der Zähigkeit und der Temperatur, der Menge eines aufgelösten Salzes u. s. w. einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Die gegenwärtige Arbeit beschränkt sich darauf, die Theorie des Ausflusses einer Flüssigkeit durch eine Röhre so zu entwickeln, daß daraus der numerische Werth der Kraft bestimmt werden kann, welche nöthig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten mit einer bestimmten constanten Geschwindigkeit über einander zu verschieben.

Es sey $ABCD$ ein Gefäß, in welchem die Flüssigkeit auf dem unveränderlichen Niveau AD gehalten werde; eine cylindrische Röhre CE , die an das Gefäß angesetzt ist, dient zum Ausflusse der Flüssigkeit. Die Höhe des Niveaus im Gefäße $ABCD$ über der Oeffnung E , deren Durchmesser im Vergleich zur Höhe DC verschwindet, nennen wir die Druckhöhe und bezeichnen sie mit h . Diese Druckhöhe



hat nun offenbar zweierlei zu leisten, sie muß erstens der ausfließenden Flüssigkeit ihre Geschwindigkeit ertheilen, und zweitens den Widerstand überwinden, der durch die Reibung der Flüssigkeit in der Röhre verursacht wird. Wir theilen daher unser h in zwei Theile, in die Geschwindigkeitshöhe h' und in die Widerstandshöhe h'' , so daß also:

$$I. \quad h = h' + h''.$$

Worin besteht nun der Widerstand, der beim Fließen der Flüssigkeit durch die Röhre auftritt?

Der selbe kann von drei Ursachen herrühren:

- 1) Von der Reibung der Flüssigkeit gegen die feste Wand, und
- 2) von der Reibung der einen Flüssigkeitsschicht gegen die anliegende.

Daß bei den Flüssigkeiten, welche die Gefäßwand be-

netzen (und diese allein fallen in das Gebiet der gegenwärtigen Untersuchung) eine Verschiebung der Flüssigkeitsschichten an einander stattfindet, unterliegt nicht dem geringsten Zweifel, da die oberflächlichste Betrachtung des fließenden Wassers in Flüssen, Canälen und Röhren zeigt, daß die verschiedenen Flüssigkeitsfäden nicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Wir betrachten daher zuerst den Widerstand, den die gegenseitige Verschiebung der Flüssigkeitstheilen verursacht, und werden nachher zeigen, daß neben diesem Widerstande der von der Reibung an der Wand herrührende ganz verschwinden muß.

Wir zerlegen uns den Flüssigkeitscylinder der Ausflußröhre in eine Anzahl concentrischer Schichten, deren Wand nur aus je einer Molekülschicht bestehen soll. Die größte Geschwindigkeit besitzt offenbar der Flüssigkeitsfaden, welcher die Axe der Röhre bildet und die Geschwindigkeit einer Schicht wird um so geringer seyn, je weiter sie von der Axe entfernt ist, die geringste Geschwindigkeit hat natürlich die Schicht, welche unmittelbar die Wand berührt. Nennen wir v die Geschwindigkeit und ϱ die Entfernung der Schicht von der Axe, so haben wir:

$$v = f(\varrho)$$

und die Aufgabe wird seyn, die Form dieser Function zu bestimmen. Hr. Hagen ¹⁾ hat angenommen, daß die Geschwindigkeit der Schicht ihrer Entfernung von der Wand proportional sey, es wird jedoch durch diese Annahme etwas eingeführt, was erst zu bestimmen ist.

Jede Schicht reibt sich nun mit den beiden anliegenden, der inneren und der äußeren; durch die Reibung mit der inneren Schicht wird eine Kraft entwickelt, die nach außen geht, wir nehmen diese Richtung positiv; durch die Reibung mit der äußeren Schicht hingegen erhalten wir eine negative Kraft; die Summe dieser beiden giebt die in Folge der Reibung auf die Flüssigkeitsschicht einwirkende Kraft.

Wovon hängt nun diese Reibung ab?

1) Ueber die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren von G. Hagen. Diese Annal. Bd. 46, S. 423.

Mehrere Versuche beweisen, daß diese Reibung von dem Drucke unabhängig ist ¹⁾, sie ist ferner proportional der Oberfläche, denn die Unabhängigkeit von der Oberfläche bei der Reibung fester Körper ist nur scheinbar, da man den Druck nicht auf die Einheit der Oberfläche sondern im Ganzen berechnet und sich somit die Oberfläche schon als Factor im Drucke befindet. Was nun die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit betrifft, so nehmen wir an, die Reibungskraft sey der relativen Geschwindigkeit beider Schichten proportional. Diese Annahme läßt sich zwar dadurch rechtfertigen, daß man sagt, bei doppelter Geschwindigkeit muß ein Theilchen von doppelt so vielen andern losgerissen werden; bewiesen wird aber diese Annahme am besten dadurch, daß man durch ihre Einführung Formeln findet, die mit der Erfahrung übereinstimmen.

Ermitteln wir nun die GröÙe dieses Reibungswiderstandes.

Die Länge der Röhre sey l , der Radius r , die Anzahl der Molecüle, die bei der betreffenden Flüssigkeit auf die Längeneinheit gehen, n und somit $\frac{1}{n}$ die Entfernung zweier Schichten; die Geschwindigkeit sey v und die Entfernung unserer Schicht von der Axe ϱ .

Die Geschwindigkeit der nächst inneren Schicht wird:

$$\begin{aligned} v' &= f\left(\varrho - \frac{1}{n}\right) \\ &= f(\varrho) - \frac{df(\varrho)}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2f(\varrho)}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \dots \\ &= v - \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \dots \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeit der nächst äußeren Schicht:

$$v'' = v + \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \dots$$

1) *Coulomb. Mém. de l'Institut. Tome III, p. 287.*

Darcy, Recherches expérimentales relatives au mouvement de l'eau dans les tuyaux. Paris 1857.

Se trouve aussi dans les mémoires des divers savants. Tome XV. pag. 141.

Die Geschwindigkeitsunterschiede (relativen Geschwindigkeiten) sind somit:

$$v' - v = -\frac{dv}{d\rho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\rho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \dots$$

$$v'' - v = \frac{dv}{d\rho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\rho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \dots$$

Die Kraft, welche nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüls und der Einheit der Oberfläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einer anderen Schicht zu verschieben, nennen wir k ; dieses k multiplicirt mit $v' - v$ und mit der inneren Oberfläche unserer Schicht: $2\pi(\rho - \frac{1}{2n}) \cdot l$ giebt die innere Reibung:

$$r' = k 2\pi (\rho - \frac{1}{2n}) \cdot l \left(-\frac{dv}{d\rho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\rho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \dots \right)$$

während die äußere Reibung:

$$r'' = k 2\pi (\rho + \frac{1}{2n}) \cdot l \left(\frac{dv}{d\rho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\rho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \dots \right)$$

Somit wird die in Folge der Reibung auf die Flüssigkeitsschicht einwirkende Kraft:

$$\begin{aligned} r = r' + r'' &= 2\pi l k \left(\rho \frac{d^2v}{d\rho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{dv}{d\rho} \cdot \frac{1}{n^2} \right) \\ &= 2\pi l k \frac{1}{n^2} \left(\rho \frac{d^2v}{d\rho^2} + \frac{dv}{d\rho} \right) \end{aligned}$$

wenn wir nämlich, wie dies bei der Kleinheit von $\frac{1}{n}$ geschehen darf, die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen.

Da wir nun gleichförmige Bewegung in der Röhre haben, so muß dieser Kraft durch den der Widerstandshöhe h' entsprechenden Druck das Gleichgewicht gehalten werden; dieser Druck ist gleich:

$$2\pi \rho \frac{1}{n} h' P s$$

wenn P das Gewicht der Volumeneinheit Wasser und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Somit haben wir folgende Gleichung:

$$\text{II. } 2\pi\rho\frac{1}{n}h''Ps + 2\pi lk\frac{1}{n^2}\left(\rho\frac{d^2v}{dq^2} + \frac{dv}{dq}\right) = 0$$

oder:

$$\frac{d^2v}{dq^2} + \frac{1}{\rho}\frac{dv}{dq} + \frac{h''Psn}{lk} = 0$$

Diese Gleichung dient nun zur Bestimmung des v als Function von q .

Wir müssen nun noch die Gränzbedingungen aufsuchen.

Es ist leicht einzusehen, daß die Geschwindigkeit am Rande der Röhre gleich 0 sey. Es folgt dies schon mit ziemlicher Sicherheit aus dem Umstande, daß in engen Röhren von verschiedener Substanz die Flüssigkeit auf gleiche Art fließt, sobald nur die Röhren glatt sind und von der Flüssigkeit benetzt werden. Es geht dies auch ferner hervor aus der Beobachtung von Canälen und Flüssen, wo man deutlich am Rande eine ruhende Schicht wahrnehmen kann. Es läßt sich aber dieser Satz auch beweisen, sobald man nur annimmt, daß die Reibung zwischen einer Glas- oder Metallschicht und einer Wasserschicht eine Kraft von derselben Ordnung sey wie die Reibung zweier Wasserschichten, was allerdings nicht immer angenommen worden ist¹⁾. Nehmen wir nämlich an, die Randschicht habe eine endliche Geschwindigkeit, so würde eine zurückhaltende Reibungskraft auf sie wirken, die einer endlichen Geschwindigkeit proportional ist, und eine vorwärtsziehende Reibungskraft, die einem unendlich kleinen Geschwindigkeitsunterschiede proportional ist; da nun aber der Druckkraft bei allen andern Schichten das Gleichgewicht gehalten wird durch die Differenz zweier Kräfte, die unendlich kleinen Geschwindigkeitsdifferenzen proportional sind, so muß offenbar auch bei der Randschicht die Geschwindigkeit nur unendlich klein also für die Rechnung gleich 0 seyn. Wir haben somit als erste Gränzbedingung:

$$a) \text{ für } q = r$$

$$v = 0$$

1) Darcy, *Recherches* pag. 169: *Ces deux forces de l'adhérence et de la cohésion sont, on le voit, d'un ordre différent et sans mesure commune.*

Die zweite Gränzbedingung betrifft den mittleren Faden; bei diesem muß $\frac{dv}{dq} = 0$ seyn, denn, fände das nicht statt, so hätten wir hier, wo nur eine äußere Reibung vorhanden ist, eine der Größe $\frac{1}{n}$ proportionale zurückhaltende Kraft; bei allen andern Schichten hatte der Druck nur eine der Größe $\frac{1}{n^2}$ proportionale Widerstandskraft zu überwinden also wird dieß auch beim mittleren Faden der Fall seyn müssen; somit haben wir als zweite Gränzbedingung:

$$b) \text{ für } q = 0 \\ \frac{dv}{dq} = 0$$

Wir gehen nun über zur Integration der Gleichung II. und führen zu diesem Zweck in die Gleichung ein:

$$v = y - \frac{h'' P s n}{4 l k} q^2$$

und erhalten:

$$\frac{d^2 y}{dq^2} + \frac{1}{q} \cdot \frac{dy}{dq} = 0$$

oder:

$$\frac{dy}{dq} = \frac{\text{const}}{q}$$

da nun für:

$$q = 0$$

$$\frac{dv}{dq} = 0$$

und somit auch:

$$\frac{dy}{dq} = 0$$

so muß

$$\text{const} = 0$$

woraus

$$y = c$$

wo

$$c \text{ constant.}$$

Das Integral unserer Gleichung ist somit:

$$v = -\frac{h'' P s n}{4 l k} q^2 + c$$

und da für

$$q = r$$

$$v = 0$$

$$\text{III. } v = \frac{h'' P s n}{4 l k} (r^2 - q^2)$$

Wir könnten zu dieser Gleichung auch auf folgende etwas einfachere Art gelangen.

Nehmen wir den vollen Wassercylinder mit dem Radius ϱ , so wirkt auf ihn die Reibungskraft:

$$\frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} 2\pi \varrho l k$$

und die Druckkraft:

$$h'' \pi \varrho^2 s P.$$

Wir haben somit die Gleichung:

$$\frac{dv}{d\varrho} = - \frac{\varrho h'' n s P}{2 l k}$$

$$v = - \frac{h'' P s n}{4 l k} \varrho^2 + \text{const.}$$

$$v = \frac{h'' P s n}{4 l k} (r^2 - \varrho^2)$$

Späterer Betrachtungen halber haben wir obige Behandlung vorgezogen¹⁾.

Es folgt aus Gleichung III, daß die in einer bestimmten Zeit ausgeflossene Wassermenge der Inhalt eines Umdrehungsparaboloides ist. Es sey nun V das Volumen des ausgeflossenen Wassers, so ist:

$$V = - \pi \int_{\varrho=0}^{\varrho=r} \varrho^2 dv$$

- 1) An dieser Stelle muß ich nun kurz eine »Note« von Hrn. Verdet erwähnen, die er zum französischen Auszuge aus der Arbeit von Hrn. Wiedemann hinzufügte. (*Annales de Chim. et de Phys. III. Série. Tome 52, pag. 253.*) Diese Note ist dadurch hervorgerufen worden, daß die Veröffentlichung meiner in einer Anmerkung von Hrn. Wiedemann erwähnten Arbeit leider etwas verzögert wurde. Hr. Wiedemann hat sich in seinen Entwicklungen nur auf das beschränkt, was zu seinen Folgerungen unbedingt nöthig war; mit meinen Entwicklungen wird sich Hr. Verdet nun wohl einverstanden erklären. Was überdies die Behauptung betrifft, daß $k \cdot \frac{d^2 v}{d\varrho^2}$ die Kraft (*force motrice*) und nicht die Beschleunigung (*force accélératrice*) sey, so hängt das von der Definition ab. Ich habe allerdings vorgezogen, als Maass für die Zähigkeit die Kraft (*force motrice*) einzuführen, die zur Verschiebung nöthig ist; warum sollte es aber nicht auch erlaubt seyn, die Beschleunigung (*force accélératrice*) als Maass einzuführen? Die letztere ist natürlich gleich der ersteren, dividirt durch die Masse der Schicht; weshalb denn auch in dem Resultate des Hrn. Wiedemann in dem Factor von $(r^2 - \varrho^2)$ das specifische Gewicht der Flüssigkeit auftritt.

und da:

$$dv = - \frac{h'' P n r^4 dq}{8 l k}$$

so folgt:

$$\text{IV. } V = \frac{\pi h'' P n r^4}{8 l k}$$

das heisst:

Die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge ist proportional der Widerstandshöhe, der vierten Potenz des Radius und umgekehrt proportional der Länge der Röhre.

Nimmt man enge und lange Röhren, so wird die Geschwindigkeitshöhe gegen die Widerstandshöhe verschwinden, und wir dürfen h an die Stelle von h'' setzen; dann folgt:

$$V = \frac{\pi P n}{8 k} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

Dies stimmt nun vollkommen mit der Formel, die von Hrn. Poiseuille ¹⁾ durch eine große Anzahl von Versuchen mit Wasser bestimmt wurde, ohne dass er dabei durch irgendwelche theoretische Betrachtungen geleitet war; wir werden daher die obige Formel die Poiseuille'sche Formel nennen ²⁾. Die Versuche von Hrn. Poiseuille stimmen innerhalb einer gewissen Gränze, auf die wir später zurückkommen werden, so genau mit der angegebenen Formel, dass an der Richtigkeit derselben nicht im Geringsten gezweifelt werden kann; man muss sich darum um so mehr wundern, dass in späteren deutschen Arbeiten über denselben Gegenstand, wie z. B. in der des Hrn. Hagen ³⁾ keine

1) *Poiseuille, Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres. Mémoires de divers savants. Tome IX, p. 433.*

2) Navier hat eine elegante mathematische Arbeit über das Fließen des Wassers in Röhren geschrieben; er findet für enge Röhren:

$$V = \text{const.} \frac{r^3 h}{l}$$

was nicht mit der Erfahrung stimmt. *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. Mém. de l'Acad. royal. des sciences. Tom. VI 1823.*

3) Hagen, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Bewegung des Wassers in Röhren. *Abh. der königl. Akadem. d. Wiss. zu Berlin. 1854. Math. Abth. S. 17.*

Rücksicht auf die Poiseuille'sche Arbeit genommen wurde. Man wird es daher natürlich finden, wenn ich es für überflüssig hielt, durch eigene Versuche die Bestätigung der obigen Formel zu liefern; besonders da mir die Hilfsmittel nicht zu Gebote standen, um auch nur annäherungsweise denselben Umfang und dieselbe Präcision meinen Versuchen zu geben, welche sie durch die Poiseuille'sche Arbeit erlangt haben. Um jedoch einerseits eine eigene Einsicht in die bei solchen Versuchen zu beobachtenden Umstände zu erlangen und andererseits die Grenzen deutlich zu erkennen, wo die Abweichung von der Poiseuille'schen Formel eintritt, habe ich dennoch einige Versuche mit gläsernen Capillarröhren und Wasser vorgenommen; ich machte sie im Laboratorium des Hrn. Wiedemann, dem ich für die mir gegebene Anleitung den aufrichtigsten Dank hier ausspreche.

Die Versuche wurden mit sehr einfachen Hilfsmitteln angestellt. Ein gläserner Cylinder von etwas über zwei Fufs Höhe diente als Druckgefäß, unten befand sich eine durch einen Hahn verschließbare Oeffnung, in welche die Röhren eingesetzt werden konnten; die Höhe im Druckgefäß wurde dadurch constant erhalten, dafs aus einem höher stehenden mit einem Hahn versehenen Mariotte'schen Gefäße so viel Wasser zugelassen wurde als durch die Ausflufsröhre abfloß, was leicht regulirt werden konnte. Die Längen der Röhren wurden direct gemessen und ihre Durchmesser aus dem Gewichte des darin enthaltenen Quecksilbers berechnet. Dafs solche Röhren ausgelesen wurden, bei welchen der Durchmesser möglichst constant war, und dafs dieselben auf das sorgfältigste gereinigt wurden, versteht sich von selbst.

Bedeutet l die Länge der Röhre, r den Radius derselben, beides in Centimetern; M die Ausflufsmenge in Grammen, t die zum Ausflufs der Menge M nöthige Zeit, so dafs $\frac{M}{t}$ unserer Gröfse V proportional ist, und τ die Temperatur des Wassers in Centigraden, so haben wir folgende Tabelle:

r und h constant.

$r = 0^{\text{cm}},05502$

$h = 29^{\text{cm}},05$

	l cm	$\frac{M}{t}$ gr	$\frac{M}{t} \cdot l$	τ
1)	39,75	0,2509	99,75	19,7
2)	38,35	0,2607	99,98	19,7
3)	35,44	0,2826	100,12	19,7
4)	33,11	0,3234	107,1	20,2
5)	28,59	0,3507	100,3	20,4
6)	25,82	0,3845	99,3	20,2
7)	23,09	0,4174	96,9	19,8
8)	20,72	0,4605	95,4	20,1
9)	17,93	0,5184	92,97	19,6
10)	15,08	0,5910	89,1	19,6
11)	12,10	0,6940	83,97	19,5
12)	9,55	0,7896	75,32	19,7
13)	7,12	0,9083	64,67	19,7
14)	5,45	1,0503	57,22	19,5
15)	4,21	1,148	48,33	19,6
16)	2,86	1,282	36,66	19,5
17)	1,40	1,557	21,8	19,1.

Der Werth von $\frac{M}{t} \cdot l$ bleibt bei den vier ersten Versuchen so ziemlich constant, wenigstens so weit es bei den mit so unvollkommenen Mitteln angestellten Versuchen zu erwarten war. Die große Menge beim vierten Versuch rührt größtentheils von der höheren Temperatur her, die einen sehr wesentlichen Einfluss hat. Vom vierten Versuche an nehmen die Werthe ab, was also zeigt, dass die Gränze des Poiseuille'schen Gesetzes nach dem vierten Versuche liegt.

 r und l constant.

$r = 0,03094$

$l = 30^{\text{cm}},57.$

	h cm	$\frac{M}{t}$ gr	$\frac{M}{th}$	τ
1)	29,05	0,0286	0,000982	16,8
2)	25,9	0,0258	0,000997	17,3
3)	21,5	0,0210	0,000978	16,3
4)	16,3	0,0159	0,000997	16,2
5)	12,1	0,0118	0,000973	16,3
6)	5	0,0044	0,000978	17,4

Die Abweichungen, welche hier die Werthe $\frac{M}{th}$ zeigen, sind so unregelmäßig, daß wir sie nur der ungenauen Beobachtungsmethode zuschreiben können; wir sind also hier innerhalb der Gränze geblieben, die für das Poiseuille'sche Gesetz gilt.

		h constant.	$h = 29^{\text{cm}}, 05.$		
l	r		$\frac{M}{t}$	$\frac{Ml}{tr^4}$	τ
cm	cm	gr			°
1) 39,75	0,05502	0,2509	1088000		19,7
2) 30,57	0,03094	0,0286	953900		16,8
3) 20,67	0,0525	0,3462	941900		16,5
4) 3,83	0,01397	0,00941	946100		16,7

Auch hier läßt sich die größte Abweichung aus der verschiedenen Temperatur erklären.

Die Poiseuille'sche Formel ist somit auch durch unsere Versuche bestätigt; da nun auch die Rechnung vollkommen mit den Resultaten der Erfahrung übereinstimmt und wir durch die theoretische Formel einen Aufschluß über die Bedeutung der Constanten erhalten, so kann sie uns dazu dienen, die Zähigkeit auf einen bestimmten numerischen Werth zurückzuführen. Wir haben nämlich:

$$V = \frac{\pi P s n}{8k} \cdot \frac{hr^4}{l}$$

wir können dann beim Versuch eine so lange und enge Röhre nehmen, daß die Poiseuille'sche Formel als vollkommen richtig betrachtet werden kann; die Größen P , V , s , h , r und l können direct bestimmt werden und somit kann $\frac{k}{n}$ durch Rechnung gefunden werden. k ist die Kraft, die nöthig ist um zwei Flüssigkeitsschichten von der Einheit der Oberfläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einander vorbeizuführen, somit ist $\frac{k}{n}$ die Kraft, die nöthig ist, um dieselbe Flüssigkeitsschicht mit einer n Mal kleineren Geschwindigkeit zu verschieben, das heißt also die Kraft, die

nöthig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten von der Einheit der Oberfläche mit einer solchen Geschwindigkeit aneinander zu verschieben, daß die eine in Beziehung auf die andere in der Sekunde um die Entfernung zweier Molecüle vorrückt, diese Gröfse nennen wir die *Zähigkeit* und bezeichnen sie mit z und haben somit:

$$V. \quad V = \frac{\pi P s}{8z} \cdot \frac{hr^4}{l}$$

oder:

$$VI. \quad z = \frac{\pi P s h r^4}{8 V l}$$

Nehmen wir das Quadratmeter als Flächeneinheit, so finden wir für z aus den Poiseuille'schen Versuchen bei:

0° C.	0,18142
10	0,13351
15	0,11668
20	0,10296
25	0,09162
30	0,08212
35	0,07406
40	0,06718
45	0,06123

Die bedeutende Abhängigkeit von der Temperatur ist auch aus diesen Werthen zu erkennen.

Unsere Hauptaufgabe wäre nun gelöst; wir haben ein bestimmtes Maafs für die Zähigkeit gefunden, und da die Ausflufsversuche sehr leicht anzustellen sind, und die verschiedenen Gröfsen wie Druckhöhe, Länge der Ausflufsröhre, Radius der Ausflufsröhre und Ausflufsmenge mit Leichtigkeit gemessen werden können, so ist die Zähigkeit einer Flüssigkeit eine Gröfse, deren Bestimmung nicht viel schwieriger ist als die des spezifischen Gewichtes.

Es handelt sich nun aber noch darum, zu erklären, warum die Poiseuille'sche Formel nur innerhalb gewisser Gränzen sich als richtig erweist. Es sind zwei Einflüsse, die sich hier geltend machen. Erstens ist es natürlich, daß bei bedeutenderer Geschwindigkeit die Geschwindigkeitshöhe nicht

mehr gleich Null und somit h nicht mehr für h' gesetzt werden darf. Zweitens aber tritt bei weiten Röhren und besonders bei weiten Röhren mit rauhen Wänden, neben dem von uns betrachteten Reibungswiderstande ein zweiter Widerstand auf, der unter Umständen sogar zum vorherrschenden werden kann. Es ist leicht einzusehen, daß nur in engen Röhren mit glatten Wänden die einzelnen Schichten nach der oben betrachteten Weise sich ruhig an einander vorbeischieben werden; wird der Durchmesser größer oder die Wände rauh, so treten seitliche Bewegungen, Wirbel, Vibrationen u. s. w. in der Flüssigkeit auf, die natürlich eine gewisse Menge lebendige Kraft verzehren; diesen zweiten Widerstand werden wir den *Erschütterungswiderstand* nennen.

Wir betrachten nun vorerst den Fall, wo die Geschwindigkeitshöhe nicht mehr vernachlässigt werden darf.

Um die Geschwindigkeitshöhe zu erhalten, berechnen wir die lebendige Kraft der in einer Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeit und suchen dann die Druckhöhe, welche in der Sekunde diese lebendige Kraft liefern kann.

Die Masse der in einer Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge der Schicht, die in der Entfernung q von der Axe der Röhre liegt, beträgt:

$$v \cdot \frac{P}{g} \cdot s \cdot 2\pi q dq$$

(wo g die Beschleunigung der Schwerkraft bedeutet) und somit ihre lebendige Kraft:

$$v^3 \cdot \frac{P}{g} \cdot s \cdot 2\pi q dq$$

und die lebendige Kraft der in der ganzen Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeit:

$$2\pi \frac{P}{g} s \int_0^r v^3 q dq$$

Die Geschwindigkeitshöhe sey h' ; sie kann in der Zeitein-

heit einer Flüssigkeitsmenge $\pi r^2 \frac{P}{g} s \sqrt{2gh'}$ die Geschwindigkeit $\sqrt{2gh'}$ ertheilen und somit ist die lebendige Kraft, welche die Höhe h' liefern kann:

$$\pi r^2 \frac{P}{g} s (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

Wir haben somit zur Bestimmung von h' die Gleichung:

$$2\pi \frac{P}{g} s \int_0^r v^3 \rho d\rho = \pi r^2 \frac{P}{g} s (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

oder:

$$2 \int_0^r v^3 \rho d\rho = r^2 (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

Führen wir nun für v seinen Werth

$$\frac{h'' P s}{4 l z} (r^2 - \rho^2)$$

oder

$$\frac{(h-h') P s}{4 l z} (r^2 - \rho^2)$$

ein, und lösen die Gleichung nach h' auf, so erhalten wir:

$$h' = \frac{s^2 P^2 r^4 h + 2^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}} l^2 z^2 \pm \sqrt{2^{\frac{1}{2}} s^2 P^2 r^4 h g^{\frac{1}{2}} l^2 z^2 + 2^{\frac{3}{2}} g^2 l^4 z^4}}{s^2 P^2 r^4}$$

führen wir dies ein in den Werth von

$$V = \frac{\pi (h-h') P s r^4}{8 l z}$$

so erhalten wir:

$$V = \frac{2^{\frac{1}{2}} \pi (-g l z \mp \sqrt{2^{\frac{1}{2}} s^2 P^2 r^4 h g^{\frac{1}{2}} l^2 z^2 + 2^{\frac{3}{2}} g^2 l^4 z^4})}{s P}$$

Da nun V immer positiv ist, so müssen wir bei der Wurzel das $+$ Zeichen nehmen und haben also:

$$\text{VII. } V = \frac{2^{\frac{1}{2}} \pi (-g l z + \sqrt{2^{\frac{1}{2}} s^2 P^2 r^4 h g^{\frac{1}{2}} l^2 z^2 + 2^{\frac{3}{2}} g^2 l^4 z^4})}{s P}$$

Dies ist also die Gleichung, welche die Ausflussmenge der Flüssigkeit bestimmt, wenn auf die Geschwindigkeitshöhe, nicht aber auf den Erschütterungswiderstand, Rücksicht genommen wird, es müssen also dieser Gleichung alle

die Versuche genügen, bei welchen wir enge und glatte Röhren haben, und die Geschwindigkeit nicht gar zu groß wird. Bevor wir zur Vergleichung mit den Versuchen übergehen, wollen wir zwei Gränzfälle betrachten und sehen

- 1) was aus der Formel wird, wenn l im Vergleich zum r sehr groß wird; und
- 2) wenn das l sehr klein wird.

Im ersten Fall wird bei der Größe unter dem Wurzelzeichen das erste Glied sehr klein werden im Vergleich zum zweiten, und wir dürfen daher setzen:

$$\sqrt{2^{-\frac{1}{3}} s^2 P^2 r^4 h g + g^2 l^2 z^2} = g l z + \frac{1}{2} \frac{1}{g l z} 2^{-\frac{1}{3}} s^2 P^2 r^4 h g$$

und somit:

$$V = \frac{\pi P s}{8 z} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

was nichts anders ist als die Poiseuille'sche Formel, die wir durch Vernachlässigung der Geschwindigkeitshöhe erhalten haben. Es folgt also, daß bei großem l und kleinem r die Geschwindigkeitshöhe vernachlässigt werden darf, was sich übrigens von selbst versteht.

Im zweiten Fall, das heißt wenn l sehr klein wird, erhalten wir:

$$\text{VIII. } V = \sqrt[3]{\frac{1}{2} \pi r^2 \sqrt{2 g h}}$$

oder:

$$V = 0,7937 \pi r^2 \sqrt{2 g h}$$

Dies ist offenbar nichts anders als die bekannte Formel für die Ausflußmenge bei kurzen Ansatzröhren, indem 0,79 ungefähr der mittlere Werth der Coëfficienten ist, die für diesen Fall gefunden worden sind.

Bevor wir zur Erklärung der verschiedenen Werthe dieses Coëfficienten übergehen, die man bei den Versuchen erhält, müssen wir noch ein Mal sehen, welches denn eigentlich die Voraussetzungen sind, die zur Formel VIII' führen. Indem wir in der Hauptformel VII l gleich 0 setzten, machten wir die Reibung gleich Null; es folgt somit, daß wir zur Gleichung VIII gelangen müssen, wenn wir annehmen, daß beim Ausfluß keine lebendige Kraft verloren gehe und

zu gleicher Zeit, daß die Geschwindigkeit der Schichten von außen nach innen nach dem oben gefundenen Gesetze der Parabel zunehme; oder mit andern Worten, die Reibung ist in diesem Falle so unbedeutend, daß sie nur dazu dient, die relativen Geschwindigkeiten der Schichten zu bestimmen, ohne einen merklichen Verlust der lebendigen Kraft zu bewirken.

Man pflegt gewöhnlich anzunehmen, daß sobald die Ausflußmenge unter $\pi r^2 \sqrt{2gh}$ zu stehen kommt, dann jedes Mal auch eine gewisse Menge lebendiger Kraft verloren gehe¹⁾; dieß ist jedoch nur richtig, wenn alle Wasserfäden die gleiche Geschwindigkeit haben; daß aber bei ungleicher Geschwindigkeit dieß nicht mehr stattfindet, ist leicht zu sehen; wie denn überhaupt in diesem Falle, wo die Geschwindigkeit der einzelnen Schichten verschieden ist, aus derselben Ausflußmenge sich durchaus nicht auf dieselbe Kraft schließen läßt; indem beim Gleichbleiben der Summe von v , die Summe von v^2 nicht auch gleich bleibt.

Wir wollen nun die Formel VIII aus den beiden oben genannten Bedingungen ableiten.

Die Bedingung der Parabel giebt die Gleichung:

$$A. \quad v = C(r^2 - \varrho^2)$$

und die Bedingung, daß keine lebendige Kraft verloren geht:

$$B. \quad \int_0^r 2\pi \frac{P}{g} s v^3 \varrho d\varrho = (2gh)^{\frac{3}{2}} \pi r^2 \frac{P}{g} s$$

Wenn wir aus diesen beiden Gleichungen C bestimmen und dann in die Gleichung:

$$V = \frac{\pi C r^4}{2}$$

eingeführen, welche durch Integration der Gleichung A über den ganzen Querschnitt erhalten wurde, so ergibt sich als Resultat:

1) Weisbach Experimentalhydraulik S. 75.

Donders, Berechnung des Widerstandes bei hydraulischen Versuchen. Archiv zur Natur- und Heilkunde von Donders und Berlin Bd. I, S. 60.

$$V = \sqrt[3]{\frac{1}{2}} \pi r^2 \sqrt{2gh}.$$

Hr. Hagen hat auch neuerdings ¹⁾ auf eine ähnliche Art denselben Coëfficienten zu bestimmen gesucht, jedoch von der Annahme ausgehend, daß die Geschwindigkeit von außen nach innen nicht nach dem Gesetze der Parabel sondern nach dem einer geraden Linie zunehme, eine Annahme, die auch einer frühern Arbeit desselben Verfassers ²⁾ zu Grunde liegt. Daß diese Annahme nicht richtig seyn kann, ist leicht einzusehen, indem der Widerstand hauptsächlich von dem Unterschiede der Reibung mit der äußeren und der Reibung mit der inneren Schicht herrührt, welcher in diesem Fall gleich Null wird. Auch muß, wie wir schon früher gezeigt haben, die Curve, welche das Gesetz der Zunahme ausdrückt, die Axe der Röhre senkrecht schneiden, das heißt $\frac{dv}{dq}$ muß bei der Axe gleich Null seyn, eine Bedingung, welche ebenfalls hier nicht stattfindet. Wollte man aber doch von der Hagen'schen Voraussetzung ausgehen, so hat man zur Bestimmung unseres Coëfficienten statt der Gleichung A die Gleichung:

$$A'. \quad v = C'(r - \rho)$$

die mit B verbunden den Werth von V geben muß; wir finden durch die Rechnung:

$$\begin{aligned} V &= \sqrt[3]{\frac{10}{27}} \cdot \pi r^2 \cdot \sqrt{2gh} \\ &= 0,7182 \pi r^2 \sqrt{2gh}. \end{aligned}$$

Wenn Hr. Hagen den Werth:

$$0,7662 \cdot \pi r^2 \sqrt{2gh}$$

findet; so bemerken wir nur, daß er nach unserer Meinung an die Stelle des Werthes:

$$4g\pi\gamma h'c\rho^2$$

(wo c die mittlere Geschwindigkeit bedeutet) den Werth:

$$4g\pi\gamma h'\rho^2 \sqrt{4gh'}$$

1) Ueber den Einfluß der Temperatur S. 75. Math. Abh. d. Berl. Akademie 1854.

2) Ueber die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren. Diese Ann. Bd. 46, S. 423.

hätte setzen sollen; indem die Menge der lebendigen Kraft, welche die Druckhöhe h' bei dem Querschnitt $\pi \rho^2$ liefern kann, einen ganz bestimmten Werth hat, ohne von der mittleren Geschwindigkeit abzuhängen.

Andere wie Weisbach ¹⁾ und Morin ²⁾ leiten den Coëfficienten bei kurzen Ansatzröhren aus dem Verluste der lebendigen Kraft ab, welcher durch den Stofs bewirkt wird, den der schneller fließende contrahirte Strahl im Anfang der Ansatzröhre gegen den langsamer fließenden am Ende derselben ausübt. Nach unserer Anschauungsweise dient dieser schneller fließende contrahirte Strahl nur dazu den mittleren Wasserfäden die größere Geschwindigkeit zu geben, ohne dafs darum ein Stofs stattfindet.

Vergleichen wir nun diesen berechneten Coëfficienten
0,7938

mit den durch den Versuch bestimmten.

Hagen ³⁾ nimmt als mittlere Zahl

0,76.

Weisbach ⁴⁾ giebt an:

0,815

Zeuner ⁵⁾:

0,80885

Morin ⁶⁾:

0,82

und Bossut ⁷⁾:

0,807,

so dafs unser berechneter Coëfficient so ziemlich in der Mitte zwischen diesen steht.

Dafs in vielen Fällen die wirkliche Ausflussmenge die theoretische übertrifft, erklärt sich durch die Annahme, dafs die kurze Ansatzröhre nicht immer genügt, die Geschwin-

1) Experimentalhydraulik S. 76.

2) *Hydraulique*, 2^{de} édit p. 43.

3) Ueber den Einflufs der Temperatur S. 66.

4) Experimentalhydraulik S. 79. Lehrbuch d. Ingenieur- und Maschinenmechanik, 3. Aufl. Bd. I, S. 736.

5) Bewegung des Wassers in Röhrenleitungen. Civilingenieur, Bd. I, S. 84.

6) *Hydraulique* pag. 45.

7) *Traité d'hydrodynamique*, Tome 2, pag. 72.

digkeiten der einzelnen Fäden genau nach dem Gesetze des Paraboloides zu vertheilen, so daß die näher am Rande liegenden Schichten eine verhältnißmäßig zu große und dafür die mehr in der Mitte liegenden eine kleinere Geschwindigkeit haben, wodurch bei gleich bleibender lebendiger Kraft die Ausflußmenge vermehrt werden muß. Diefes gilt hauptsächlich für den Fall, wo durch ein besonderes Mundstück die langsamer fließenden Randschichten gleichsam abgehalten werden, wie dies bei einem conoidischen Mundstück der Fall ist ¹⁾.

Wir gehen nun über zur Prüfung der Gleichung VII und wollen sehen, wie weit die für dieselbe Temperatur mit dieser Gleichung gefundenen Werthe von z mit einander übereinstimmen.

Aus VII folgt:

$$\text{IX. } z = \frac{2^{\frac{1}{3}} \pi^2 s P h g r^4 - s P V^2}{2^{\frac{10}{3}} \pi g l V}$$

Wenn wir unsere Versuche, die, wie wir oben gesehen haben, bald von der Poiseuille'schen Formel abweichen, nach dieser neuen Formel berechnen, so erhalten wir folgende Werthe:

$$r = 0^{\text{cm}},05502 \quad h = 29^{\text{cm}},05$$

	l	$\frac{M}{t}$	z	τ
	^{cm}	^{gr}	^{gr}	^o
1)	39,75	0,2509	0,1028	19,7
2)	38,35	0,2607	0,1024	19,7
3)	35,44	0,2826	0,1019	19,7
4)	33,11	0,3234	0,0945	20,2
5)	28,59	0,3507	0,1003	20,4
6)	25,82	0,3845	0,1005	20,2
7)	23,09	0,4174	0,1026	19,8
8)	20,72	0,4605	0,1024	20,1
9)	17,93	0,5184	0,1031	19,6
10)	15,08	0,5910	0,1040	19,6
11)	12,10	0,6940	0,1060	19,5

1) Weisbach, Experimentalhydraulik, S. 42.

	l	$\frac{M}{t}$	z	τ
12)	^{cm} 9,55	^{gr} 0,7896	^{gr} 0,1120	19,7
13)	7,12	0,9083	0,1206	19,7
14)	5,45	1,0503	0,1206	19,5
15)	4,21	1,1480	0,1285	19,6
16)	2,86	1,2820	0,1408	19,5
17)	1,40	1,5570	0,1215	19,1

Die Werthe von z sind für das Quadratmeter als Flächeneinheit berechnet.

Es bleiben hier die Werthe von z auch nicht constant, sondern nehmen, wenn auch ziemlich unbedeutend, mit der Ausflusgeschwindigkeit zu. Wir können daraus schliessen, daß wenn sich auch die Abweichungen unserer Versuche von der Poiseuille'schen Formel zum grössten Theile durch die Berücksichtigung der Geschwindigkeitshöhe erklären lassen, doch noch eine Abweichung stattfindet, die ihre Erklärung nur darin finden kann, daß bei grösseren Geschwindigkeiten noch ein Widerstand auftritt, den wir bis jetzt in unserer Rechnung nicht berücksichtigten; es ist das nichts anderes als der schon oben erwähnte Erschütterungswiderstand, den wir am Schlusse unserer Arbeit etwas genauer betrachten werden, und der sich also schon hier zu erkennen giebt.

Um deutlicher zu sehen, wie groß die Abweichungen unserer Versuche von den Ergebnissen der erhaltenen Formel sind, haben wir mit dem z , das als Mittel aus den drei ersten Werthen der obigen Tabelle erhalten wird, das heisst mit

$$z = 0,1024$$

aus der Formel VII das V für die übrigen Versuche berechnet und dadurch folgende Tabelle erhalten:

$$r = 0^{\text{cm}},05502. \quad h = 29^{\text{cm}},05.$$

	l cm	$\frac{M}{t}$		Differenz	τ
		berechnet gr	gefunden gr		
4)	33,11	0,2998	0,3234	— 0,0236	20,2
5)	28,59	0,3441	0,3507	— 0,0066	20,4
6)	25,82	0,3781	0,3845	— 0,0064	20,2
7)	23,09	0,4183	0,4174	0,0009	19,8
8)	20,72	0,4605	0,4605	0,0000	20,1
9)	17,93	0,5210	0,5184	0,0026	19,6
10)	15,08	0,6015	0,5910	0,0105	19,6
11)	12,10	0,7119	0,6940	0,0179	19,5
12)	9,55	0,8386	0,7896	0,0490	19,7
13)	7,12	0,9956	0,9083	0,0873	19,7
14)	5,45	1,133	1,0503	0,0827	19,5
15)	4,21	1,253	1,148	0,105	19,6
16)	2,86	1,292	1,282	0,010	19,5
17)	1,40	1,586	1,557	0,029	19,1

Wir gehen nun über zur Vergleichung anderer Versuche mit unserer Formel, und wählen zuerst eine Anzahl aus den zahlreichen Versuchsreihen von Poiseuille. Wir haben schon früher bemerkt, daß die von Hrn. Poiseuille angestellten Versuche nur innerhalb einer gewissen Gränze mit seiner Formel übereinstimmen und daß diese Gränze da eintritt, wo die Geschwindigkeitshöhe nicht mehr vernachlässigt werden darf. Nach unserer Formel berechnet müssen die Versuche also auch noch über diese Gränze hinaus stimmen. Da jedoch ungefähr in demselben Punkte, wo die Geschwindigkeitshöhe sich geltend macht, auch der später zu behandelnde Erschütterungswiderstand auftritt, so werden sich immer noch Differenzen zwischen den Ergebnissen der Erfahrung und der Berechnung einstellen, die jedoch bedeutend kleiner sind als die Differenzen, welche bei der Berechnung nach der Poiseuille'schen Formel auftreten; die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung.

In der ersten Columnne stehen die Nummern, in der zweiten die Citate und zwar bedeutet die erste Zahl die Seitenzahl in den *Mémoires de l'Académie*, der Buchstabe die von Poiseuille gebrauchte Bezeichnung der Röhre und die letzte Ziffer die Nummer des Versuchs. In der dritten, vierten und fünften Columnne befinden sich die Röhrenlängen, Wasserdruckhöhen und Radien in Centimetern, in der sechsten Columnne die Ausflussmenge in Cubikcentimetern; in den beiden letzten Columnnen die berechnete Zähigkeit, und zwar zuerst nach meiner Formel und dann nach der von Poiseuille berechnet. Die Temperatur ist 10° C.

Ver-
zahl
Wir
ille
nze
nze
ver-
nnet
nze
kte,
der
, so
geb-
die
che
mel
stel-

	Citate	l cm	h cm	r cm	V	z berechnet nach der eigenen Formel	z berechnet nach der Poiseuille- schen Formel
1	461 A I	10,05	524,8	0,007055	cc 0,003805	gr 0,1334	gr 0,1335
2	462 A' 6	7,58	1005	0,00707	0,009720	0,1334	0,1338
3	463 A' 1	5,11	133,8	0,00708	0,001973	0,1308	0,1309
4	463 A' 5	5,11	1054	0,00708	0,01519	0,1331	0,1339
5	464 A' 1	2,555	527	0,007085	0,01516	0,1330	0,1349
6	465 A' 1	1,575	33,54	0,007085	0,001543	0,1363	0,1366
7	465 A' 7	1,575	1054	0,007085	0,04476	0,1388	0,1479
8	466 A' 1	0,955	32,15	0,007085	0,002395	0,1391	0,1391
9	466 A' 5	0,955	262,9	0,007085	0,01858	0,1403	0,1466
10	467 A' 1	0,6775	33,66	0,007085	0,003484	0,1401	0,1411
11	467 A' 7	0,6775	1052	0,007085	0,08046	0,1528	0,1909
12	468 B 1	10,005	528,1	0,005655	0,001572	0,1348	0,1348
13	468 B 2	10,005	1005	0,0056525	0,002978	0,1351	0,1352
14	469 B' 4	7,505	263,7	0,00566	0,001057	0,1337	0,1340
15	470 B' 5	4,9375	1054	0,005665	0,006454	0,1333	0,1337
16	471 B' 4	2,3575	263,7	0,00567	0,003408	0,1327	0,1332
17	472 B' 1	0,9	33,67	0,00567	0,001163	0,1302	0,1303
18	472 B' 6	0,9	526,3	0,005672	0,01720	0,1320	0,1382
19	472 B' 7	0,9	1053	0,00567	0,03240	0,1350	0,1466
20	473 B' 4	0,39	202,8	0,005675	0,01507	0,1405	0,1406
21	473 B' 7	0,39	1052	0,005675	0,05862	0,1390	0,1874
22	476 C' 4	1,015	202,4	0,004275	0,002047	0,1271	0,1277
23	477 C' 6	0,6025	526,6	0,004275	0,008594	0,1287	0,1334
24	480 D' 2	0,995	132,2	0,002179	0,0008774	0,1340	0,1340
25	481 D' 7	0,335	1050	0,002175	0,002062	0,1323	0,1335
26	484 F' 3	38,3825	66,742	0,032665	0,057405	0,1349	0,1354
27	485 F' 8	20	262,658	0,032665	0,4182	0,1336	0,1403
28	486 F' 5	5,045	132,365	0,03269	0,6274	0,1475	0,1876
29	487 F' 2	2,6	16,339	0,03273	0,1089	0,1467	0,1677
30	487 F' 9	1,075	514,662	0,03273	2,342	0,2199	0,9212

Wir lassen nun hier eine Anzahl Versuche folgen, die von Hrn. Hagen ebenfalls mit Was-

Wir lassen nun hier eine Anzahl Versuche folgen, die von Hrn. Hagen ebenfalls mit Wasser angestellt worden sind; wir haben zuerst die pariser Zolle und preussischen Lothe in Centimeter und Cubikcentimeter ausgedrückt und dann aus diesen Versuchen sowohl nach unseren als nach der Poiseuille'schen Formel das α berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Citate beziehen sich auf die Abhandlung in diesen Annalen Bd. 46, S. 428. Die römischen Ziffern bedeuten die Beobachtungsreihe und die arabischen die Nummer der Beobachtung.

	Citate	l cm	h cm	r cm	V cc	α berechnet nach der eige- nen Formel	α berechnet nach der Poiseuille's- chen Formel	τ
1	I. 1	47,326	2,423	0,1275	0,3835	0,1359	0,1385	10° 2 C.
2	I. 2	47,326	9,802	0,1275	1,457	0,1377	0,1476	10 2
3	I. 3	47,326	20,608	0,1275	2,790	0,1430	0,1620	10 2
4	I. 4	47,326	29,896	0,1275	3,797	0,1468	0,1726	10 2
5	I. 5	47,326	40,299	0,1275	4,813	0,1508	0,1836	10 2
6	II. 1	108,989	1,3291	0,20059	0,5621	0,1363	0,1379	10 5
7	II. 2	108,989	9,6504	0,20059	3,693	0,1415	0,1524	10 5
8	II. 3	108,989	20,979	0,20059	7,1685	0,1495	0,1707	10 5
9	III. 1	104,67	0,7174	0,2952	1,496	0,1315	0,1361	11
10	III. 2	104,67	2,4552	0,2952	4,551	0,1397	0,1537	11
11	III. 3	104,67	2,937	0,2952	5,277	0,1423	0,1586	11
12	III. 4	104,67	7,1708	0,2952	10,61	0,1599	0,1925	11
13	III. 5	104,67	8,4458	0,2952	12,03	0,1629	0,2000	11

Aus dieser Tabelle läßt sich dieselbe Folgerung ziehen, die sich bei der Berechnung der Poiseuille'schen Versuche ergeben hat, daß nämlich der bedeutendste Theil der Abweichung von der Poiseuille'schen Formel sich durch die Einführung der Geschwindigkeitshöhe beseitigen läßt. Daß das z auch mit Berücksichtigung der Geschwindigkeitshöhe keinen constanten Werth erhält, muß dem Erschütterungswiderstande zugeschrieben werden. Wir sehen ferner, daß die aus den Versuchen von Hagen abgeleiteten Werthe von z ziemlich genau mit denen übereinstimmen, welche die Berechnung der Poiseuille'schen Versuche giebt, was auch seyn muß, da die Temperaturunterschiede nur unbedeutend sind. Wir können aus dieser Uebereinstimmung den Schluß ziehen, daß auf den Werth von z die Substanz der Röhre keinen Einfluß hat, Hagen bediente sich nämlich kupferner, Poiseuille aber gläserner Röhren. Diese Unabhängigkeit von der Substanz der Röhre zeigt am deutlichsten, daß, sobald die Wand von der Flüssigkeit benetzt wird, nur die Cohäsionskräfte zwischen den einzelnen Wassertheilchen und nicht auch die Adhäsionskräfte zwischen den Wassertheilchen und der Wand einen Einfluß auf die Ausflußmenge ausüben.

Hr. Hagen hat in seiner Abhandlung auf theoretischem Wege eine Formel abgeleitet, die bis auf einen gewissen Grad der unserigen ähnlich ist; es sollen nun hier die Unterschiede betrachtet werden, die zwischen den beiden Rechnungsarten stattfinden. Wir stellen zum Vergleich in beiden Formeln h auf die eine Seite und haben aus unserer Gleichung:

$$h = \frac{1}{r^4} \left(\frac{8}{\pi} \frac{z l V}{P_s} + \frac{1}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 g} V^2 \right)$$

oder ausgerechnet:

$$h = \frac{1}{r^4} (0,00003397 l V + 0,00008199 V^2)$$

während die Formel von Hagen auf das Centimeter als Längeneinheit berechnet ergiebt:

$$h = \frac{1}{r^4} (0,00003343 \, lV + 0,0001394 \, V^2)$$

was sich auch seinen Versuchen anschliesst.

Was die Berechnung der Coëfficienten von V und V^2 betrifft, so ist Hr. Hagen von der Voraussetzung ausgegangen, dass der Theil, welcher V enthält, die Widerstandshöhe und der Theil, welcher V^2 enthält, die Geschwindigkeitshöhe ausdrückt, was mit unserer Behandlung der Aufgabe übereinstimmt. Nun aber setzt Hr. Hagen auch hier voraus, dass jede Schicht der anliegenden um gleich viel voraus-eilt, und dass somit die in der Zeiteinheit ausgeflossene Wassermenge einen Kegel bildet. Wir haben schon weiter oben unsere Gründe angegeben, warum wir uns mit dieser Anschauungsweise nicht verständigen können.

Mit der Berechnung des V^2 enthaltenden Theiles können wir uns auch nicht einverstanden erklären, abgesehen davon, dass die Annahme des Kegels darauf ihren Einfluss ausübt. Wir müssen nämlich hier dasselbe wiederholen, was wir schon weiter oben bemerkt haben, dass nämlich die Druckhöhe h bei derselben Oeffnung immer dieselbe lebendige Kraft liefern muss, wenn nicht durch einen äusseren Widerstand wie Reibung ein Theil der lebendigen Kraft verbraucht, respective in Wärme umgewandelt wird; diese lebendige Kraft ist:

$$\pi r^2 \sqrt{2gh} \cdot 2gh \frac{P_s}{g}$$

Berechnen wir mit dieser Voraussetzung und der Annahme des Kegels den Coëfficienten von V^2 , so finden wir:

$$0,0001001$$

was allerdings nicht mehr so genau mit den Versuchen stimmt.

Beim Vergleich der Formeln stimmen die Coëfficienten von lV ziemlich genau, die von V^2 weniger, und zwar ist der unserer Formel kleiner; was natürlich daher rührt, dass eigentlich der Erschütterungswiderstand noch berücksichtigt werden müsste; und da dieser, wie wir gleich nachher sehen werden, dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional

ist, so würde er auf das V^2 enthaltende Glied einen Einfluss ausüben.

Wir gehen nun über zu den Beobachtungen, die mit weiten Röhren gemacht sind. Wenn wir für dieselben nach unserer Formel die Ausflussmenge berechnen, so fällt dieselbe bedeutend gröfser aus als die wirkliche durch den Versuch bestimmte Menge, oder, was auf dasselbe herauskommt, wenn wir aus den Versuchen mit weiten Röhren das z nach unserer Formel berechnen, so wird dasselbe zu grofs ausfallen, und zwar im Allgemeinen um so gröfser, je weiter die Röhren und je gröfser die Geschwindigkeit.

Um dies zu zeigen, wählen wir ein Paar mit Wasser angestellte Versuche von Dubuat ¹⁾. In der ersten Columne steht die Nummer des Versuches von Dubuat. Die Längen sind auf Centimeter und die Volumina auf Cubikcentimeter reducirt.

$$l = 98^{\text{cm}}, 129 \quad r = 0^{\text{cm}}, 3271.$$

	h cm	v cc	z gr
38	2,255	6,895	0,1272
37	4,399	11,54	0,1368
36	5,639	13,01	0,1559
35	7,344	15,13	8,1728
34	10,038	17,82	0,1995
33	13,083	20,64	0,2227
30	19,926	26,07	0,2646
29	24,588	30,55	0,2878
28	54,589	47,27	0,3739

Dafs das aus No. 38 abgeleitete z sogar kleiner ausgefallen, als das aus den Poiseuille'schen Versuchen bestimmte, kommt wahrscheinlich daher, dafs Dubuat bei höherer Temperatur als 10°C. experimentirte. Bei diesen Versuchen war der Radius noch nicht sehr grofs. Um zu zeigen, wie weit die Abweichung von unserer Formel gehen

1) Dubuat, *Principes d'hydraulique* T. I, p. 74.

kann, wählen wir ein Paar ebenfalls mit Wasser angestellte Versuche von Darcy und berechnen aus ihnen z ; wir wenden in diesem Falle einfach die Formel IV an, da Hr. Darcy mit Manometern die Gröfse der Widerstandshöhe bestimmte.

Die Nummer in der ersten Columnne bezieht sich auf die Versuchstabellen von Hrn. Darcy.

$$l = 10000^{\text{cm}}$$

	h <small>cm</small>	r <small>cm</small>	V <small>cc</small>	z <small>gr</small>
23	1057,1	1,33	711,9	1,824
145	1680,7	4,095	17054	10,88
172	410,5	12,16	91962	36,60

Sowohl aus den Versuchen von Dubuat als auch besonders aus diesen letzteren ist deutlich zu erkennen, dafs das z nicht mehr constant bleibt, sondern ganz bedeutend zunimmt, indem wir aus dem Versuche No. 172 von Darcy einen beinahe 300 Mal zu grofsen Werth für z berechnet haben. Die Formel, die also die Erscheinungen bei engen Röhren erklärte, pafst nicht mehr für die weiten Röhren. Diefs ist nun auch neben dem praktischen Bedürfnisse hauptsächlich Schuld daran, dafs das Problem über das Fliefsen in Röhrenleitungen ganz selbstständig und unabhängig von dem für die Capillarröhren behandelt wurde. Die meisten Arbeiten hatten dabei einen praktischen Zweck im Auge, nämlich Formeln aufzustellen, die zur Berechnung einer Röhrenleitung dienen sollten. Unsere Aufgabe ist eine vollkommen andere, wir wollen zeigen, dafs dieselben Grundbedingungen, die uns den Aufschluss über die Erscheinungen der engen Röhren gegeben haben, auch noch für weite Röhren gelten, nur dafs dabei noch neue Umstände hinzutreten, die bei den engen Röhren vernachlässigt bleiben konnten. Wir werden daher auch auf die von Gerstner¹⁾ Prony²⁾, Eytelwein³⁾ Weisbach⁴⁾ u. s. w. aufge-

1) Gerstner, Handbuch der Mechanik Bd. II, 1832, S. 176.

2) Prony, *Recherches physico-mathématiques*.

3) Eytelwein, Untersuchungen über die Bewegung des Wassers.

4) Weisbach, Ingenieur- und Maschinenmechanik Bd. I, S. 747.

Poggendorff's Annal. Bd. CIX.

stellten Formeln nicht weiter eingehen, für die praktische Anwendung sind sie tauglich, aber über den inneren Vorgang beim Fließen des Wassers durch eine Röhre geben sie keinen Aufschluss, besonders da sie nicht die Verschiebung der einzelnen Schichten an einander in Rechnung bringen, sondern fast immer von dem Satze des Parallelismus der Schichten ausgehen und nur den Widerstand betrachten, den das Wasser in Gesammtheit erleidet.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs hier bei den weiten Röhren neue Verhältnisse auftreten, die bei der Aufstellung der frühern Formel nicht berücksichtigt wurden; das heifst, es tritt hier noch ein neuer Widerstand dazu, der bei engen Röhren und geringer Geschwindigkeit verschwindet, bei weiten Röhren und grofser Geschwindigkeit jedoch sehr bedeutend werden kann, es ist diefs der schon öfters erwähnte *Erschütterungswiderstand*. Es ist leicht zu sehen, dafs nur bei engen Röhren und geringer Geschwindigkeit alle Theilchen sich geradlinig der Axe der Röhre parallel bewegen werden, bei weiten Röhren und gröfserer Geschwindigkeit werden seitliche Strömungen, Wirbel und vibrirende Bewegungen eintreten, die alle in Folge der dabei entstehenden Reibung eine gewisse Menge der lebendigen Kraft, welche von der Druckhöhe geliefert wird, verzehren werden. Die vibrirenden Bewegungen werden besonders dann eintreten, wenn die Röhrenwände rauh sind und der Durchmesser der Röhre öfters variirt. Alle diese Widerstände fassen wir unter dem Namen des Erschütterungswiderstandes zusammen, da sie ähnlich dem Widerstande sind, den ein Wagen beim Fahren auf rauher Strafsse erfährt. Es können sich diese Bewegungen auch in dem ausfließenden Strahle zeigen, wie diefs Hr. Hagen beobachtet hat. Er sagt nämlich ¹⁾: »Liefs ich das Wasser frei in die Luft ausströmen, so bildete der Strahl bei kleinerer Druckhöhe eine unveränderte Form, und er hatte in der Nähe der Röhre das Ansehen eines festen Glasstabes; sobald aber bei stärkerem Drucke die Geschwindigkeit die bezeichnete Gränze über-

1) Diese Ann. Bd. 46, S. 424.

stieg, so fing er an zu schwanken und der Ausfluß geschah nicht mehr gleichförmig, sondern stoßweise.

Dieser Erschütterungswiderstand hängt nun offenbar nicht von der relativen Geschwindigkeit ab, mit welcher eine Schicht der nebenanliegenden voraneilt, sondern von der absoluten Geschwindigkeit derselben, und da ein Theilchen bei doppelter Geschwindigkeit doppelt so viele und zu gleicher Zeit doppelt so starke Stöße bekommt, so nehmen wir an, es sey dieser Widerstand dem Quadrate von v proportional. Es ist ferner leicht einzusehen, daß dieser Widerstand von der Substanz der Röhre nicht unabhängig ist und besonders auch von der Rauigkeit der Röhrenwand abhängen muß, wie dieß sehr deutlich aus den in sehr großartigem Maasstabe angestellten Versuchen des Hrn. Darcy hervorgeht.

Wir müssen nun die Gröfse des Erschütterungswiderstandes für unsere Schicht entwickeln. Bedeutet a den von der Beschaffenheit der Röhrenwand und dem Radius der Röhre abhängigen Erschütterungswiderstand bei der Einheit der Geschwindigkeit und der Einheit der Masse, so ist derselbe für die Geschwindigkeit v und die Masse $2\pi\varrho\frac{1}{n}l\frac{P}{g}s$, die unsere Schicht besitzt, gleich:

$$2\pi\varrho\frac{1}{n}l\frac{P}{g}sa v^2.$$

Es muß also bei der Gleichung II dieses Glied noch hinzugefügt werden, und zwar mit negativem Zeichen, weil diese Kraft nach innen zu wirkt, wir haben also:

$$\text{X. } 2\pi\varrho\frac{1}{n}h''Ps + 2\pi l k \frac{1}{n^2} \left(\varrho \frac{d^2v}{d\varphi^2} + \frac{dv}{d\varphi} \right) - 2\pi\varrho\frac{1}{n}l\frac{P}{g}sa v^2 = 0$$

oder

$$\text{XI. } \frac{d^2v}{d\varphi^2} + \frac{1}{\varphi} \frac{dv}{d\varphi} - \frac{aPs v^2}{g^2} + \frac{h''Ps}{l^2} = 0.$$

Dieß ist also die Fundamentalgleichung für die Bewegung einer Flüssigkeit in einer Röhre; bei engen Röhren

kann a gleich 0 gesetzt werden und dann geht sie in die schon behandelte Differentialgleichung über. Die Integration der Gleichung XI in geschlossener Form ist wohl nicht möglich; die Integration durch Reihen führte mich auch zu keinem Ziele, und ich habe mich daher für einstweilen mit der Behandlung eines Gränzfalles begnügt, was man mir um so eher nachsehen wird, als die Behandlung mit weiten Röhren mehr nur als Anhängsel meiner Arbeit zu betrachten ist; es soll ja nur gezeigt werden, daß die Resultate, die mit weiten Röhren gefunden wurden, sich mit den von mir ausgesprochenen Ideen über die innere Reibung vollkommen vertragen.

Ich will nämlich den Fall behandeln, wo das a verhältnismäßig groß wird, d. h. den Fall, wo wir annehmen können, daß der mittlere Faden annäherungsweise eine Geschwindigkeit hat, die dem Erschütterungswiderstande allein entspricht, und wo also der Reibungswiderstand nur zur Bestimmung der Function dient, nach welcher die Geschwindigkeit von der Mitte nach dem Rande zu abnimmt.

In diesem Falle haben wir für den mittleren Faden:

$$-\frac{a P_s v^2}{g z} + \frac{h'' P_s}{l z} = 0$$

woraus:

$$v = \sqrt{\frac{h'' g}{a l}}$$

Dies ist also für diese Voraussetzung die Geschwindigkeit in der Mitte der Röhre.

Am Rande verschwindet hingegen das Glied $\frac{a P_s v^2}{g z}$ in unserer Differentialgleichung, und wir haben:

$$\frac{d^2 v}{d \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{d v}{d \varrho} + \frac{h'' P_s}{l z} = 0$$

woraus folgt:

$$\frac{d v}{d \varrho} = - \frac{h'' P_s r}{2 l z}$$

Wir haben somit folgende Bedingungen:

$$\text{für } \varrho = 0 \quad v = \sqrt{\frac{h'' g}{a l}}$$

$$\text{für } \varrho = r \quad \frac{d v}{d \varrho} = - \frac{h'' P_s r}{2 l z}$$

Es ist ferner ohne Rechnung die ungefähre Gestalt der Function leicht zu erkennen. Ohne Erschütterungswiderstand wäre dieselbe die Gleichung einer Parabel; in Folge des Erschütterungswiderstandes werden alle Ordinaten verkleinert und zwar am stärksten die in der Mitte, am wenigsten die am Rande, in Folge davon werden wir offenbar eine Curve bekommen, die immerfort ihre convexe Seite nach aufsen kehrt, und die wir gewissermaßen mit einer zusammengedrückten Parabel vergleichen können; es geht daraus hervor, daß wir zu den obigen Bedingungen und den bekannten Gränzbedingungen, daß

$$\text{für } \varrho = 0 \quad \frac{dv}{d\varrho} = 0 \text{ und}$$

$$" \quad \varrho = r \quad v = 0$$

auch noch die bringen können, daß $\frac{dv}{d\varrho}$ und $\frac{d^2v}{d\varrho^2}$ immer negativ seyn müssen.

Diesen Bedingungen kann nun durch einen elliptischen Bogen genügt werden. Nehmen wir eine Ellipse, deren Hauptaxe mit der Röhrenaxe zusammenfällt, so ist ihre Gleichung:

$$\text{XII. } \varrho^2 = \beta \left(\sqrt{\frac{k''g}{al}} - v - \frac{\left(\sqrt{\frac{gk''}{al}} - v \right)^2}{\alpha} \right)$$

α und β lassen sich durch die oben bezeichneten Bedingungen bestimmen, und wir erhalten durch die Ausführung der Rechnung:

$$\beta = \frac{2Ps r^2 \sqrt{agk''l} - 4gzl}{gk''Pl}$$

$$\alpha = \frac{2r^2 k'' Ps \sqrt{agk''l} - 4gk''lz}{r^2 a k'' Ps l - 4lz \sqrt{agk''l}}$$

Da nun:

$$V = - \int_{v=\sqrt{\frac{k''g}{al}}}^{v=0} \varrho^2 dv$$

so erhalten wir:

$$\text{XIII. } V = \frac{2}{3} \pi r^2 \sqrt{\frac{h''g}{al}} - \frac{2}{3} \frac{\pi \kappa g}{aP}$$

Und hieraus, wenn wir $V = \pi r^2 c$ setzen, wo c die mittlere Geschwindigkeit bedeutet:

$$\text{XIV. } \frac{a}{g} = \frac{2}{9} \frac{h''}{lc^2} - \frac{2}{3} \frac{\kappa}{Pcr^2} + \sqrt{\frac{4}{81} \frac{h''^2}{l^2 c^4} - \frac{8}{27} \frac{\kappa h''}{Plr^2 c^3}}$$

Der Werth von a muß nun aus den Versuchen bestimmt werden, und wenn unsere Voraussetzung richtig ist, daß der Erschütterungswiderstand dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist, so müssen wir für dieses a aus einer Anzahl Versuche, die mit Röhren von derselben Beschaffenheit und demselben Durchmesser gemacht sind, constante Werthe erhalten. Wir wählen dazu Versuche mit Röhren von ziemlich bedeutendem Durchmesser, weil sonst die Bedingung nicht eintreten kann, daß die Geschwindigkeit des mittleren Fadens hauptsächlich nur von dem Erschütterungswiderstande abhängt. Wir geben hier des Beispiels wegen die Berechnung der Versuche No. 166 bis No. 173 von Hrn. Darcy ¹⁾, und da dieser Beobachter durch Manometer direct die GröÙe der Widerstandshöhe bestimmte, so ist es hier nicht nöthig auf die Geschwindigkeitshöhe Rücksicht zu nehmen. Die Temperatur, bei welcher diese Versuche angestellt wurden, beträgt $15\frac{1}{4}^{\circ}$. Wenden wir den aus den von Poiseuille bei verschiedener Temperatur angestellten Versuchen für diese Temperatur durch Interpolation gefundenen Werth von

$$\kappa = 0^{\text{sr}},11594$$

an, so erhalten wir folgendes Resultat, bei dem das a für die Geschwindigkeitseinheit eines Meters und die Masseneinheit eines Grammes berechnet wurde:

1) Darcy, *Recherches* p. 58 et 59.

$$l = 10000^{\text{cm}} \quad r = 12^{\text{cm}}, 16$$

	h''	c	$\frac{a}{g}$
	^{cm}	^{cm}	
166	9,4	30,7	0,004398
167	20,2	45,2	0,004370
168	47,3	70,7	0,004191
169	115	110,6	0,004170
170	229	154,7	0,004246
171	320	183,3	0,004227
172	410,5	207,3	0,004240
173	1398,1	383,3	0,004226

Als Mittel daraus ergibt sich:

$$0,004258.$$

Weitere Beispiele füge ich hier nicht bei; zahlreiche Berechnungen haben mich überzeugt, daß bei andern Versuchen, die den oben bezeichneten Bedingungen genügen, das a auch für dieselbe Röhre constant bleibt.

Die Versuche von Hrn. Darcy geben uns ferner ein Mittel an die Hand, zu untersuchen, ob unsere Function der Zunahme der Geschwindigkeit vom Rande nach der Mitte mit der Erfahrung stimmt; indem bei den Versuchen mit obigen Röhren mittelst einer Pitot'schen Röhre die Geschwindigkeit an einigen Punkten der Röhre bestimmt wurde. Es folgt aus Gleichung XII:

$$v = \frac{-2 + \sqrt{4 + (r^2 - \rho^2) \left(\frac{r^2 a h'' s^2 P^2}{g l z^2} - 4 \sqrt{\frac{a h'' s^2 P^2}{g l z^2}} \right)}}{\frac{r^2 a s P}{g z} - 4 \sqrt{\frac{a l}{h'' g}}}$$

Indem wir aus den Versuchen von Darcy ¹⁾ die Werthe einführen, erhalten wir folgende Tabelle, wobei v die aus unserer Formel berechnete und v' die von Darcy mit Hülfe der Pitot'schen Röhre beobachtete Geschwindigkeit bedeutet:

1) *Recherches* p. 138 et 139.

$$l = 10000^{\text{cm}} \quad r = 12^{\text{cm}}, 16$$

h	q	v	v'	$\frac{v}{v'}$
^{cm}	^{cm}	^{cm}	^{cm}	
20,2	0	69,25	56	1,237
	4,5	74,55	52,4	1,232
	8,8	47,79	43,2	1,138
47,3	0	105,8	82,9	1,276
	4,4	98,62	76,7	1,286
	8,8	73,01	65,7	1,111
320	0	275	228,9	1,210
	4,4	256,3	213,3	1,202
	8,8	189,8	181,5	1,045
1398,1	0	573,4	476	1,205
	4,4	534,6	442	1,209
	8,8	395,8	390,6	1,035

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die berechneten und beobachteten Geschwindigkeiten nicht vollkommen übereinstimmen; die ersteren sind größer und zwar ist das Verhältniß von $\frac{v}{v'}$ für $q = 0$ und $q = 4,4$ so ziemlich constant, während es für $q = 8,8$ ziemlich auffallend abnimmt. Daß die berechneten v etwas größer ausfallen, kann uns nicht befremden, da es sehr wahrscheinlich ist, daß in der Pitot'schen Röhre das Wasser nicht bis zur vollkommenen Geschwindigkeitshöhe ansteigt. Die Ungleichheit des Verhältnisses $\frac{v}{v'}$ erklärt sich aus dem Umstande, daß wir bei der Wahl des Ellipsenbogens eine Curve einführten, die sich zu schnell vom Rande entfernt und somit für die Geschwindigkeiten, die näher dem Rande zu liegen, zu kleine Werthe liefert; aus der Differentialgleichung ergibt sich nämlich, daß die Function der Geschwindigkeit am Anfang vom Rande her sehr schnell zunimmt und einer solchen Curve entsprechen auch die gefundenen Werthe. Hingegen folgt aus dem beobachteten Werthe von v durchaus nicht, daß am Rande der Röhre eine endliche Geschwindigkeit stattfindet, wie Hr. Darcy folgerte, sondern nur,

dafs schon bei geringer Entfernung vom Rande die Geschwindigkeit bedeutend wird.

Auf die nähere Betrachtung der weiten Röhren, auf die Untersuchung der Abhängigkeit des Erschütterungswiderstandes von der Weite der Röhre und der Beschaffenheit der Wand gehen wir hier einstweilen nicht weiter ein, es genügt uns gezeigt zu haben, dafs unsere Voraussetzungen hinreichen, um auch das Problem der weiten Röhren bis zu einem gewissen Punkte zu lösen; für den praktischen Gebrauch wird man einstweilen die zu diesem Zwecke aufgestellten Formeln gebrauchen müssen.

Wir stellen hier noch ein Mal die Resultate unserer Arbeit zsammen.

- 1) *Definition.* Wir bezeichnen mit dem Namen *Zähigkeit* die Kraft, die nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüls und der Einheit der Oberfläche in einer Sekunde mit gleichförmiger Geschwindigkeit um die Entfernung zweier Molecüle an einer zweiten Schicht vorbeizuschieben.
- 2) Diese Zähigkeit beträgt für Wasser bei 10° C. und bei dem Quadratmeter als Flächeneinheit:
0,13351 Grm.
- 3) Die Zähigkeit nimmt sehr bedeutend mit der Temperatur ab.
- 4) Die Reibung zwischen zwei Flüssigkeitsschichten ist
 - a) unabhängig von dem Druck;
 - b) proportional der Gröfse der reibenden Oberfläche;
 - c) proportional der relativen Geschwindigkeit beider Schichten.
- 5) Aus diesen Bedingungen lassen sich die Gesetze für enge Röhren vollkommen ableiten.
- 6) Auch die Gesetze, die bei weiten Röhren stattfinden, lassen sich aus dieser Reibung erklären, sobald man noch einen *Erschütterungswiderstand* zu Hülfe nimmt.
- 7) Dieser Erschütterungswiderstand hängt ab von der Beschaffenheit und dem Durchmesser einer Röhre und ist dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional.

Nachdem nun auf diese Weise die *Zähigkeit* einer Flüssigkeit auf eine bestimmte numerische Gröfse zurückgeführt ist, die für jeden gegebenen Fall durch den Versuch mit Leichtigkeit ermittelt werden kann, handelt es sich darum diese Zähigkeit bei verschiedenen Flüssigkeiten näher zu untersuchen. Eine nähere Erforschung ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, von der Menge der aufgelösten Substanz bei einer Lösung, ihres Zusammenhangs mit der Capillaritätsconstanten u. s. w. sind die Aufgaben, die ich mir zunächst gestellt habe.

II. *Ueber die chemische Harmonika; von Dr. Sondhaufs.*

(Schluß von S. 43.)

9. Die Entstehung des Tons der chemischen Harmonika, besonders die Bildung von Flageolettönen, hängt ausserdem noch von der Stelle ab, an welcher die Flamme auf die in Schwingungen zu versetzende Luftsäule wirkt. Oft entsteht, wenn man eine Röhre nur wenig über die Flamme senkt, wie schon früher bemerkt worden ist, zunächst ein Flageoletton, und erst wenn man die Röhre tiefer hält, spricht der Grundton derselben an; manchmal tritt statt desselben wohl auch ein anderer Flageoletton ein. Auch auf die Höhe des Grundtons der Röhre hat die Stelle, wo die Flamme während seiner Erzeugung sich befindet, entschieden Einfluss. Wenn der Ton erst anspricht, wenn die Flamme sich in der Mitte der Röhre befindet, so ist er in der Regel eine kleine, manchmal sogar eine große Sekunde höher, als in dem Falle, wo die Flamme die Energie besitzt, den Grundton schon in dem untersten Theile der Röhre zu erregen. Wenn man in diesem Falle

die Röhre tiefer senkt, so erlischt die Flamme meistens; tritt dieser störende Umstand aber nicht ein, so kann man bemerken, wie der Ton allmählich höher wird, wenn die Mitte der Röhre der Flamme näher rückt. Kommt man, wenn eine Klangröhre mit einer für sie nicht ganz geeigneten Flamme trotz der tieferen Haltung nur schwach anspricht, der Tonbildung durch Anblasen der Röhrenmündung zu Hülfe, so wird der Ton nicht bloß stärker, sondern auch tiefer.

Wenn die Flamme in Folge der Beschaffenheit des Ausflusrohres wenig oder gar nicht geeignet ist, den Grundton der angewendeten Röhre zu erzeugen, so entstehen neben dem Grundton oder ohne denselben Flageolettöne, und zwar überwiegen diejenigen derselben, für deren Erzeugung die Flamme am geeignetsten ist. Zur Erzeugung der Flageolettöne und zur Ermittlung des Einflusses, welchen die Stellung der Flamme in der tönenden Röhre auf ihre Bildung hat, sind die bei den zuletzt beschriebenen Versuchen angewendeten mit einer Stopfung versehenen Ausflusröhren vorzüglich geeignet. Die Flammen über solchen Ausflusröhren sind viel weniger beweglich und für Erschütterungen nicht so empfindlich als gewöhnliche Flammen, und erlöschen daher selten in Folge der Oscillation, weshalb man die Klangröhre, ohne eine Störung des Versuchs durch das Erlöschen der Flamme befürchten zu müssen, ihrer ganzen Länge auf und ab bewegen kann. Eine gestopfte Ausflusröhre kann ferner förmlich zur Erregung der auf einander folgenden harmonischen Töne in der über die Flamme zu haltenden Röhre eingerichtet werden, indem man zunächst die Stopfung so weit nach der Spitze hinschiebt, daß die Flamme nur noch eben im Stande ist, den Grundton der angewendeten Klangröhre hervor zu locken. Dann erregt dieselbe Flamme sowohl in der unteren, als auch in der oberen Hälfte derselben Röhre auch die Octave des Grundtons, den zweiten harmonischen Ton. Wird durch weiteres Vorschieben der Stopfung die Gassäule in dem Ausflusrohre noch mehr beschränkt, so spricht der

Grundton jener Röhre nicht mehr an; dagegen erhält man jetzt, wenn man die Röhre über der Flamme auf- und abbewegt, außer dem Ton 2 auch noch an drei verschiedenen Stellen, von welchen jede in einem Drittheil der Röhre liegt, den Ton 3, d. i. die Quinte des Grundtons in der höheren Octave. Auf diese Weise kann man, indem man die Flamme durch Verschieben der Stopfung in der Ausflußröhre auf immer höhere Töne stimmt, allmählich die Aufeinanderfolge der harmonischen Töne aus einer Röhre von beliebiger Länge erhalten. Es entstehen aber bei jeder einzelnen Einrichtung der Flammen nur einige der harmonischen Töne, etwa 2 oder 3, weil die tieferen nicht mehr ansprechen, wenn die Flamme auf die Erzeugung der höheren eingerichtet wird. Diese zwei oder drei mit derselben Flamme zu erhaltenden Flageolettöne entstehen immer, wenn die Flamme sich an bestimmten Stellen der tönenden Röhre befindet, und wechseln mit einander regelmäßig ab, wenn die Röhre langsam auf und ab bewegt wird. In jedem aliquoten Theile der Röhre entsteht hierbei, während die Flamme auf die Luftsäule desselben wirkt, der betreffende harmonische Ton einmal, so daß z. B. der Ton 6 sechs Mal und der Ton 5 fünf Mal entsteht und wieder verschwindet, wenn man die angewendete Röhre ihrer ganzen Länge nach langsam über die Flamme herabsenkt, oder in die Höhe hebt. Es kommt vor, daß nur ein einziger von den harmonischen Tönen der über die Flamme gehaltenen Röhre anspricht. In diesem Falle treten, wenn die Röhre auf und bewegt wird, ab und zu Pausen des Tons ein. Je geeigneter die Flamme zu der Erzeugung des Tons ist, desto kürzer sind die Unterbrechungen desselben, welche immer bei dem Uebergange der Flamme aus einem für sich schwingenden Theile der Luftsäule in den andern eintreten. Wenn zwei harmonische Töne, z. B. der Ton 5 und der Ton 6, einer Röhre bei derselben Einrichtung der Flamme entstehen, so spricht beim Herabsenken der Röhre zuerst der höhere, also der Ton 6 an, welcher so lange fort-dauert, als die Röhre in derselben Höhe gehalten wird, und

in den Ton 5 übergeht, wenn die Röhre abwärts weiter bewegt wird. Dieser Ton wird bei der fortgesetzten Senkung der Röhre wieder von dem höheren Tone 6 abgelöst. In dieser Weise geht der Wechsel der Töne fünf Mal vor sich, bis zuletzt der höhere von den beiden Tönen verklingt, wenn die Flamme dem oberen Rande der tönenden Röhre zu nahe kömmt. Die beiden einander abwechselnden Töne gehen entweder unmittelbar in einander über, oder es tritt zwischen denselben eine Pause ein, d. h. die Flamme erregt an gewissen Stellen der Röhre keinen von den beiden Tönen. Dieselben harmonischen Töne sprechen bei der aufwärts gehenden Bewegung der Röhre eben sowohl als bei der Senkung derselben immer wieder an, wenn die Flamme dieselben Stellen erreicht, und wechseln oder verklingen auch an denselben Stellen, so daß jeder Ton in der Röhre ein gewisses Gebiet hat, welches bei der entgegengesetzten Bewegung der Röhre sich nur dadurch in der Richtung der Bewegung etwas erweitert, daß die einmal angeregten Töne auch unter weniger günstigen Verhältnissen noch fortdauern, als zu ihrer Entstehung erforderlich sind. Wenn man eine Röhre langsam über einer Flamme herabsenkt, bis sie anspricht, und dann wieder etwas in die Höhe hebt, so dauert ihr Ton bei dieser Stellung der Flamme fort, obgleich er bei derselben vorher nicht entstanden ist.

Durch Verschiebung der Stopfung in dem Ausflusrohr kann man dem einen oder dem andern der beiden Flageoletttöne das Uebergewicht geben. Vergrößert man durch Zurückziehen der Stopfung den freien Theil der Ausflusrohr, so spricht z. B. der Ton 5 besser an und dauert bei der gleichmäßigen Bewegung der tönenden Röhre verhältnißmäßig länger als der Ton 6, welcher zuletzt nur während eines Moments hörbar wird, wenn die Flamme die Mitte von jedem Sechstheil der Röhre passirt, und endlich gar nicht mehr entsteht. In der Regel tritt in diesem Falle abwechselnd mit dem Ton 5 schon der Ton 4 auf.

Einige Mal ist es mir gelungen, durch dieselbe Flamme

drei harmonische Töne zu erhalten, welche bei der langsamen Hebung und Senkung der tönenden Röhre abwechselnd an gehöriger Stelle eintraten, und es ist nicht zu zweifeln, daß auf dem angegebenen Wege noch eine größere Anzahl von Tönen mit langen, engen Röhren zu erhalten seyn dürfte.

Wendet man bei derselben Einrichtung der Flamme Röhren von verschiedener Länge zur Erzeugung der Flageoletöne an, so sind die entstehenden Töne dennoch in Beziehung auf die Höhe nicht sehr verschieden, haben aber ein anderes Verhältniß zum Grundton der Röhre; die erzeugten Töne sind vielleicht bei einer längeren Klangröhre Ton 6 und 7, während sie bei einer kürzeren: Ton 5 und 4 seyn können. Die Entscheidung über die Stelle, welche ein beobachteter Ton in der Reihe der harmonischen Töne der Röhre einnimmt, ist bei diesen Versuchen außerordentlich leicht zu treffen, da der Ton durch sein wiederholtes Ansprechen die Nummer vorzählt, die er trägt.

Die oben erwähnten Hilfsmittel der Tonerregung, besonders das Ausblasen der unteren Mündung der über die Flamme gehaltenen Röhre, sind auch bei diesen Versuchen anwendbar und oft sehr nützlich. Wenn die Umstände nicht so günstig sind, daß die Flamme für sich allein die Röhre zum Tönen bringt, so gelingt es in der Regel, durch jene Hülfe einen Flageoletton zu erzeugen und zwar denjenigen, dessen Entstehung von der Stellung der Flamme in der Röhre bedingt ist.

Ich stelle die zur Ermittlung dieser Verhältnisse angestellten Versuche in den folgenden Tabellen zusammen. Die Versuche sind nicht in derselben Reihenfolge, wie sie in der Tabelle geordnet sind, angestellt worden, sondern es wurden immer bei jeder besonderen Einrichtung des Flammen-Apparats alle drei Klangröhren (Tabelle VI bis VIII) nach einander durchprobt. Die Ausflusssröhre, welche bei diesen Versuchen lang seyn mußte, war aus zwei durch ein Gummirohr verbundenen Theilen zusammengesetzt, von welchen der obere die Stopfung enthielt. Nur die Versuche

No. 7 in Tabelle VI und No. 6 in Tabelle VII und VIII machen eine Ausnahme: bei dem ersten wurde das in No. 11, bei den beiden andern das in dem Versuche No. 1 der Tabelle V gebrauchte gestopfte Ausflusrohr angewendet. Die Oeffnung an der Spitze des Ausflusrohrs hatte eine Weite von ungefähr 1,5 bis 2 Millimetern. Die drei gläsernen Klangröhren waren, wie schon erwähnt worden ist, mit einem in Centimeter getheilten von Aufsen aufgeklebten papiernen Maafsstabe versehen, so dafs während des Ansprechens der einzelnen Flageoletttöne die Höhe, in welcher sich die Flamme über dem unteren Rande der Röhre befand, bequem und genau abgelesen werden konnte. Auf diese Weise wurde der Ort der Flamme in der Röhre bestimmt, wenn ein Flageoletton ansprach und wenn er verstummte, oder in einen andern überging. Die angewendeten Klangröhren, deren Länge 59,5^{cm}, 97,5^{cm} und 114,5^{cm} beträgt, sind nicht cylindrisch, sondern von ziemlich ungleicher Weite an verschiedenen Stellen. Die erste ist so konisch, dafs sie an dem einen Ende 2,1, an dem andern 1,6^{cm} weit ist; die beiden andern sind an den Enden 1,7 bis 1,9^{cm} weit, sind aber in der Mitte nicht unbedeutend enger. Die Grundtöne der drei Röhren sind d^1 , f^0 und d^0 .

Die Tabellen haben im Uebrigen folgende Einrichtung. In der zweiten Columne ist die Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflusrohrs, also die Länge des dem ausströmenden Gase freigelassenen Raumes in Centimetern angegeben; in der dritten Columne sind die bei jeder Einrichtung der Ausflusröhre ansprechenden harmonischen Töne in ihrer Beziehung zum Grundton der angewendeten Klangröhre mit den Zahlen 2, 3, 4 etc. bezeichnet, welchen die Angabe ihrer Höhe beigefügt ist. Der übrige Theil der Tabellen ist zur Angabe der Stellen verwendet, an welchen sich die Flamme in der Röhre befand, während die einzelnen Töne ansprachen. Die in derselben horizontalen Reihe stehenden Zahlen geben nämlich in Centimetern an, wie hoch die Flamme sich über dem unteren Rande der Klangröhre bei dem jedesmaligen Ansprechen des in der dritten

Columnne bezeichneten Tons befand. Um die Vorstellung von dem Orte der Flamme innerhalb der bei den einzelnen harmonischen Tönen schwingenden Theile der Luftsäule zu erleichtern, ist die Eintheilung der Klangröhren durch senkrechte Striche angedeutet, welche mit Zahlen bezeichnet sind, die die Entfernung dieser Gränzstriche von dem unteren Rande der Klangröhre in Centimetern angeben.

Tabelle VI.

No.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflusrohrs, cm.	Klangröhre 59,5 cm. lang und 1,6 bis 2,1 cm. weit Grundton der Röhre d ¹ .		Ort der Flamme im Klangröhre, cm. über dem untern Rande.	
		Harmonische Töne			
1	25	Ton 4 = d ³	15	5-10	30 45
2	30	Ton 4 = d ³	15	4-5	20 30 45
		Ton 3 = a ² +	10	10	20 26-27 40 47-48
3	33	Ton 4 = d ³	15	5-7	21-23 30 35-38 45 53
4	36	Ton 3 = a ² +	20	8-15	25-33 40 42-52
		Ton 3 = a ²	20	4-15	22-35 40 41-53
5	40	Ton 3 = a ²	20	4-15	23-34 40 44-52
6	42	Ton 2 = d ² +	15-19	15-19	30 40 44-53
		Ton 3 = a ²	20	4-15	23-34 30 40-44
7	50	Ton 2 = d ² +	15-21	15-21	30 35-53
		Ton 2 = d ²	4-23	4-23	

Tabelle VII.

No.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausfuhrrohrs. cm.	Harmonische Töne	Ort der Flamme im Klangrohre. cm. über dem Rande der untern Mündung										
1	25	Ton 6 = c ⁺	16	10	7-8	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85
2	30	Ton 6 = c ⁺	16	10	7-8	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85
		Ton 5 = a ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
3	36	Ton 5 = a ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
		Ton 4 = f ₁₅ ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
4	40	Ton 5 = a ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
		Ton 4 = f ₁₅ ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
5	42	Ton 5 = a ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
		Ton 4 = f ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
6	85	Ton 4 = f ²	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		
		Ton 2 = f ³	20	13-19	5-15	15-17	4-13	13-19	5-12	12-20	85		

In kurzen und verhältnißmäfsig engen Klangröhrchen entstehen bei der entsprechenden Einrichtung des Ausflufsrohrs ganz nach demselben Gesetze sehr hohe Flageolettöne. Bei den in Tabelle V unter No. 22 bis 32 angeführten Versuchen sprachen fortwährend mit geeigneten Klangröhrchen auch Flageolettöne an, meistens der Ton 2, wenn die Flamme auf die geeigneten Stellen der tönenden Luftsäule wirkte. Der Ton 2 = dis⁵ sprach z. B. in No. 31 und 32 mit dem 6,8^{cm} langen Röhrchen zweimal an: einmal, wenn die Flamme kaum in die Röhre eingeführt war, und das anderemal, wenn sie sich nur einige Millimeter unter dem oberen Rande befand. Da eine Mittheilung über die mit kürzeren Klangröhren ansprechenden hohen Flageolettöne nicht ohne Interesse seyn dürfte, so habe ich, nachdem ich diese Versuche eigentlich schon abgeschlossen hatte, noch einige Versuchsreihen mit einer 21^{cm} langen und 1,2^{cm} weiten Glasröhre angestellt, deren Resultate mit den bei Anwendung längerer Röhren gefundenen übereinstimmen. Die kurze Klangröhre wurde ebenfalls mit einem aufgeklebten papiernen Maafsstabe versehen, welcher aber, um den Ort der Flamme mit gröfserer Genauigkeit ablesen zu können, in Millimeter eingetheilt war. Als Ausflufsrohr diente dieselbe Einrichtung, welche bei den Versuchen No. 22 bis 32 der Tabelle V gebraucht worden war. Die Ausflufsöffnung der Spitze hatte also wie früher eine Weite von 0,5^{mm}. Die folgende Tabelle, welche die Resultate dieser Versuche enthält, ist ebenso eingerichtet wie die drei vorhergehenden. In der Versuchsreihe No. 1, bei welcher in der Ausflufs- röhre zwischen der Spitze und der Stopfung nur ein Raum von 7^{cm} für die oscillirende Gassäule frei war, sprachen ohne die mehrfach erwähnte Hülfe der Tonerregung gar keine Töne an. Die in der Tabelle angegebenen drei harmonischen Töne wurden aber, während die Flamme in der Klangröhre sich an den angegebenen Stellen befand, sicher und laut tönend erhalten, wenn der untere Rand der Klangröhre angeblasen wurde. Dasselbe gilt von dem Ton 4 in dem Versuche No. 2. Bei Anwendung dieser Hülfe mufs

man zur Erregung eines höheren Flageolettons stärker oder schärfer blasen als beim Hervorlocken eines tieferen, wozu in der Regel schon ein leiser Hauch hinreicht.

Tabelle IX.

No.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflusrohrs. ctm.	Harmonische Töne.	Ort der Flamme im Klangrohre. ctm. über dem untern Rande desselben.									
1	7	Ton 5 = h ^{4*}	1,5	4,2	6,65	8,4	10,5-11	12,6	15	16,8		
		Ton 4 = g ^{4*}	2-3	5,3		7-9	10,5	12-14	15,8	18-19		
		Ton 3 = dis ^{4*}	3-4			7	9-10,5	14		16-17,5		
		Ton 4 = g ^{4*}	1,8-2	5,3		7-8	10,5	13-14	15,8	18,5-19		
2	8	Ton 3 = dis ⁴	2-5			7	9-11,5	14		16,5-18		
		Ton 2 = gis ³	5-7				10,5			15-16		
3	9	Ton 3 = dis ⁴	2-4,5			7	9-11	14		16,5-18		
		Ton 2 = gis ³	4,5-7				10,5			13,5-16,5		
4	10	Ton 3 = dis ⁴	1,5-4,5			7	8,8-11,5	14		17-18,2		
		Ton 2 = gis ³	4,5-7,5				10,5			13,5-17		
5	11	Ton 3 = dis ⁴	2,5-5,3			7	9-11	14		17-19		
		Ton 2 = gis ³	5,3-7,5				10,5			14-17		

*) Diese Töne sprechen nur mit Nachhülfe an.

10. Vergleicht man die in den vorangehenden vier Tabellen niedergelegten Resultate mit den früher festgestellten Thatsachen, so ergibt sich, daß diejenigen Töne, welche bei einer bestimmten Einrichtung des Flammen-Apparats als Flageolettöne einer längeren Klangröhre ansprechen, durch dieselbe Flamme auch als Grundtöne in kürzeren Klangröhren erzeugt werden, welche eben so lang sind als die den betreffenden harmonischen Tönen entsprechenden aliquoten Theile der längeren Röhre. Wenn die Flamme zur Erzeugung eines solchen Tons als Grundton recht geeignet ist, so erzeugt sie denselben auch als Flageoletton einer längeren Röhre leicht und sicher und zwar innerhalb jedes der entsprechenden aliquoten Theile derselben in überwiegender Ausdehnung, so daß der Ton schon anspricht, wenn die Flamme kaum in den betreffenden Theil der Röhre eingetreten ist. Ist dagegen die Flamme für die Erzeugung eines Flageolettons nur wenig geeignet, so erzeugt sie denselben jedesmal erst, wenn sie der Mitte des betreffenden Theils der Klangröhre nahe kommt, gerade so wie auch der Grundton in einer Klangröhre unter nicht ganz günstigen Umständen erst anspricht, wenn die Flamme auf die Mitte der Röhre wirkt. Auch in Beziehung auf eine gewisse Veränderung der Tonhöhe ist bei der Erzeugung der Flageolettöne dasselbe Verhalten wie bei den Grundtönen zu bemerken. Es wurde früher erwähnt, daß der Ton einer Röhre, welcher bei geringer Senkung des Klangrohrs über der Flamme schon anspricht, allmählich etwas höher wird, wenn durch weiteres Senken des Rohrs die Flamme der Mitte näher kommt. Dieselbe Veränderlichkeit habe ich mehrfach auch bei gut ansprechenden Flageolettönen bemerkt, welche tiefer anfangen und höher wurden, wenn die Flamme der Mitte des dem Flageoletton zukommenden aliquoten Theils der Röhre genähert wurde. Eine Flamme, welche einen höheren Flageoletton leicht und kräftig, einen tieferen dagegen nur noch zur Noth erregt, hat auf die Höhe dieses Tons denselben Einfluß, wie auf die Höhe des Grundtons der Röhren, welche sich an der Gränze ihres Tonumfangs befinden. Der Ton ist in beiden Fällen

höher als bei einer Einrichtung des Flammen-Apparats, welche zur Erzeugung von etwas tieferen Tönen geeignet ist.

Die mit gestopften Ausflusströhren angestellten Versuche weisen eben so wohl als die früheren, bei welchen gewöhnliche offene Ausflusströhren angewendet wurden, darauf hin, daß in einer über die Flamme gehaltenen Klangröhre zunächst der Grundton anspricht, wenn derselbe innerhalb des Registers der von der Flamme zu erzeugenden Töne liegt; wo nicht, so spricht der Ton 2 oder auch ein anderer harmonischer Ton an, wenn die Weite der Klangröhre eine zweckmäßige ist. Auch bei Anwendung von gewöhnlichen nicht gestopften Ausflusströhren entstehen, wenn man allmählich immer längere Klangröhren mit der Flamme probirt, zuletzt, wenn der Grundton nicht mehr anspricht, Flageolettöne. Der Ton 2 tritt zunächst abwechselnd mit dem Grundton in der Weise auf, daß der Grundton noch anspricht, wenn die Flamme sich in der Mitte der Röhre befindet, der Flageoletton dagegen zweimal entsteht: einmal wenn die Flamme auf die untere, und das andere Mal, wenn sie auf die obere Hälfte der tönenden Luftsäule wirkt. Bei Anwendung von noch längeren Klangröhren bleibt der Grundton weg und die Flamme erregt nur noch Flageolettöne. Auch der Ton 3 und 4 kann durch gewöhnliche Flammen, d. h. ohne Stopfung des Ausflusbrobes, erhalten werden, wenn man eine im Verhältniß zur Länge ziemlich enge Klangröhre nur wenig über die Flamme senkt. Dagegen gelingt es auf diese Weise nicht, die regelmässige Wiederholung und Abwechselung der harmonischen Töne zu erlangen, weil die Flamme bei der tiefen Senkung der Röhre erlischt. Die Regeln über die zur Erzeugung der einzelnen harmonischen Töne zweckmäßige Haltung der Klangröhren sind dieselben, welche sich aus den Versuchen mit gestopften Ausflusströhren ergeben.

Es bietet sich hier schliesslich noch die Frage dar, wie sich Klangröhren, welche an einem Ende geschlossen oder gedeckt sind, zur Erzeugung der Flageolettöne bei der chemischen Harmonika verhalten. Im Allgemeinen ist zu be-

merken, daß gedeckte Röhren von, im Verhältnisse zur Länge, geringer Weite über der Flamme nicht so gut ansprechen als offene. Die Flamme brennt in der gedeckten Röhre schlecht und erlischt manchmal schon, ehe man die Röhre so tief gesenkt hat, als zu dem wiederholten Ansprechen der harmonischen Töne erforderlich ist. Am zweckmäßigsten verfährt man, indem man die Klangröhre zuerst offen über der Flamme herabsenkt und erst, wenn die Flamme die verlangte Stellung in der Röhre erreicht hat, die obere Mündung verschließt. Auf diese Weise habe ich mich überzeugt, daß geeignete Röhren außer dem Grundtone die harmonischen Töne $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ etc. also die Töne 3, 5 etc. einer doppelt so langen offenen Röhre zu erzeugen im Stande sind. Der Ton $\frac{3}{2}$ spricht zweimal an, einmal wenn die Flamme sich innerhalb der untersten beiden Drittheile der gedeckten Röhre befindet, das andere Mal, wenn sie auf das oberste Drittheil der Luftsäule in der Nähe der Decke wirkt. Dieses Verhalten war nach der Analogie der Bildung der Flageolettöne in offenen Röhren und der Schwingungsweise der Luftsäule bei der Erzeugung der Flageolettöne in gedeckten Orgelpfeifen zu erwarten. Auch die Beobachtung der höheren harmonischen Töne, z. B. des Tons $\frac{5}{2}$, bietet eine neue Bestätigung der Ansicht dar, daß die Luft in einer gedeckten Pfeife bei der Bildung dieses harmonischen Tons in drei Theile getheilt oscillirt. Der Ton $\frac{5}{2}$ wird nämlich in einer gedeckten in verschiedener Höhe gehaltenen Röhre drei Mal von der Flamme erregt, ein Mal in den beiden untersten Fünftheilen, das zweite Mal in den dritten und vierten Fünftheil und das dritte Mal in der Nähe der Deckung in den obersten Fünftheil. Die höheren Flageolettöne folgen derselben Regel: der Ton $\frac{7}{2}$ wird viermal, der Ton $\frac{9}{2}$ fünfmal an den geeigneten Stellen der Klangröhre von einer zur Erzeugung dieser Töne eingerichteten Flamme erregt.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Versuche, welche als Beleg für die vorangeschickten Angaben dienen sollen, sind mit derselben Einrichtung der Flammen und

größtentheils auch mit denselben Apparaten angestellt worden wie die zuletzt beschriebenen Versuche, deren Resultate in den Tabellen VI bis IX niedergelegt sind. Die Tabelle X hat im Ganzen auch die Einrichtung der vier letzten Tabellen, nur mit dem Unterschiede, daß sie auch die Angabe der Länge der gedeckten Klangröhren und des Grundtons derselben in der zweiten und dritten Columne enthält. Die in den Versuchen No. 5 und 6 angewendete 77^{cm} lange Klangröhre ist an dem einen Ende 2^{cm}, an dem andern 2,4^{cm} weit. Die übrigen Röhren sind dieselben, welche in den früheren Versuchen der Tabellen VI, VII und IX als offene Klangröhren gedient haben.

Tabelle X.

No.	Länge der gedeckten Klangröhre. cm.	Grundton derselben	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausfußrohrs. cm.	Harmonische Töne	Ort der Flamme in der Klangröhre. cm. über dem untern Rande.
1	21	g^1	10	Ton $\frac{1}{2} = h^3$ Ton $\frac{3}{2} = d^3$	2-4,5 8,4 11-13 14 16,8
2	59,5	d^0	33	Ton $\frac{1}{2} = c^3$	4,5-11 17 24-27 34 39-42 51 17-20 51
3	"	"	36	Ton $\frac{1}{2} = c^3$ Ton $\frac{3}{2} = f_{is}^3$	5-7 17 22-26 24 40 48 55
4	"	"	40	Ton $\frac{3}{2} = f_{is}^3$	8-17 24 32-35 48 52-56
5	77	a^{-1}	36	Ton $\frac{1}{2} = g^2$	5-19 22 31-40 44 50-56 66 71-73
6	"	"	40	Ton $\frac{1}{2} = g^2$	7-15 22 30-35 44 50-56 66 71-75
7	97,5	f^{-1}	40	Ton $\frac{1}{2} = g^2$	5-6 22 28-36 43 49-56 68 71-75
					5-16 22 28-35 43 48-55 68 78

Ich habe nicht verabsäumt, die bei den Versuchen der Tabelle VIII angewendete Röhre auch als gedeckte Röhre zu probiren. Bei der Einrichtung der Flamme, wie sie in den Versuchen No. 6 und 7 der Tabelle X getroffen war, sprachen mit dieser 114,5^{cm} langen gedeckten Röhre die Töne g^2 und e^2 also die harmonischen Töne $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ an verschiedenen Stellen an, jedoch nicht sicher und entschieden genug, um die regelmäßige Wiederholung dieser Töne constatiren und den Ort der Flamme bestimmen zu können.

11. Nach der vorangehenden ausführlichen Beschreibung der Untersuchung, durch welche ich die bei der Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika durch die Flamme des Wasserstoffgases stattfindenden Verhältnisse möglichst vollständig zu ermitteln bemüht war, habe ich noch einige Versuche anzuführen, bei welchen andere brennbare Gase angewendet wurden, um dieselbe Erscheinung hervor zu rufen. Es kam zunächst darauf an, aufs Neue zu constatiren, daß außer Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas auch andere brennbare Gase, namentlich Schwefelwasserstoffgas, geeignet sind, den Ton der chemischen Harmonika zu erregen, da in neuerer Zeit die Angabe Faraday's, daß alle rasch verbrennenden Gase und Dämpfe diese Eigenschaft besitzen, in Zweifel gezogen worden ist, wie ich aus einem Referat in Kopp's Jahresbericht ¹⁾ für 1857 ersehe, wonach Schrötter den Umstand, daß eine Flamme von Schwefelwasserstoffgas den Ton der chemischen Harmonika nicht erregt, als einen Beleg für die von ihm aufgestellte Theorie der in Rede stehenden Erscheinung anführt.

Ich habe, um die Gränzen dieser Versuche nicht zu sehr zu erweitern, mich auf die Prüfung der Flammen von Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Cyan und schwerem Kohlenwasserstoff beschränken müssen. Da es darauf ankam, diese Gase möglichst rein anzuwenden, so kam mir die gefällige Unterstützung meines Collegen, des Apotheker Dr. Poleck,

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften von Hermann Kopp und Heinr. Vill. 1857. p. 102.

welche mir diese Gase entwickelte, außerordentlich zu Stat-
ten, und ich bin dem erfahrenen Chemiker für die mir ge-
währte Hülfe zu großem Danke verpflichtet. Das Schwefel-
wasserstoffgas wurde aus Schwefel - Antimon mit Salz-
säure, das Kohlenoxydgas aus Oxalsäure mit concentrirter
Schwefelsäure unter Absorption der frei werdenden Koh-
lensäure durch kaustisches Kali, das Cyangas aus Quecksil-
ber - Sublimat und dem gelben Blutlaugensalze und der
schwere Kohlenwasserstoff aus Weingeist mit concentrirter
Schwefelsäure entwickelt. Der oben beschriebene Gasome-
ter-Apparat (Fig. 1, Taf. I) bewährte sich bei diesen Ver-
suchen; denn die Füllung der Flasche ging so sicher und
sauber von Statten, daß auch bei der Entwicklung der bei-
den unangenehmen Gase der Experimentator wenig oder
gar nicht belästigt wurde.

Als Ausflußrohr wurde anfänglich eine 30^{cm} lange glä-
serne Röhre mit einer 1,5^{mm} weiten Oeffnung, welche schon
bei den Versuchen No. 12 der Tabelle I gedient hatte, auf
den Hals der Gasometer-Flasche gesetzt; später wurde die-
selbe mit einer längeren Glasröhre vertauscht, welche 66^{cm}
lang und in eine feine Spitze ausgezogen war. Bei den
Versuchen mit schwerem Kohlenwasserstoff, welchen ich
eine etwas größere Ausdehnung gab, wurden auch verschie-
dene Ausflußröhren, welche zum Theil auch mit der oben
erwähnten Stopfung versehen waren, angewendet.

Wenn der Wasserzufluß aus dem Behälter *B* (Fig. 1
Taf. I) durch den Bunsen'schen Quetsch-Hahn gehörig
regulirt wurde, so brannten die aus der Spitze des Ausfluß-
rohres tretenden Gase sämmtlich mit schöner, ruhiger Flamme,
deren Größe sich durch eine feine Bewegung des Quetsch-
Hahns nach Belieben ändern liefs. Die einander sehr ähn-
lichen blauen Flammen des Schwefelwasserstoff- und Koh-
lenoxyd-Gases sind mehr länglich rund, während die durch
ihre Schönheit ausgezeichnete carmosinrothe Cyan-Flamme,
in welcher man mehrere durch verschiedene Färbung er-
kennbare Hüllen unterscheiden kann, so wie die weiße
Flamme des schwereren Kohlenwasserstoffs eine breitere

oder dickere Gestalt hat. Wenn bei dem Schwefelwasserstoff-, Kohlenoxyd- und Cyan-Gase die Ausflusgeschwindigkeit eine gewisse Gränze überschreitet, so gelingt es nicht, diese Gase anzuzünden, ja es fliegt sogar ihre Flamme, wenn man, um dieselbe zu vergrößern, die Ausflusgeschwindigkeit der Gase allmählich steigert, zuletzt immer fort, so daß ihre Flamme nur eine gewisse Gröfse erreichen kann. Die Regulirung des Gasausflusses durch den Bunsen'schen Quetsch-Hahn ist übrigens so fein und doch so rasch wirkend, daß es möglich ist, eine sich schon von der Mündung des Ausflusrohrs trennende Gasflamme gewissermaßen wieder zurückzuziehen, wenn man durch die entgegengesetzte Bewegung der Schraubchen am Hahne die Ausflusgeschwindigkeit sofort wieder vermindert. Beim Kohlenwasserstoff und Wasserstoff zeigen sich diese Erscheinungen nicht; man kann diese Gase, wie rasch sie auch ausfliessen, immer anzünden und die Flammen hoch auflodern lassen, ohne daß sie erlöschen.

Um das Verhalten dieser Gasflammen zur Erzeugung des Tons der Harmonika zu untersuchen, wurden über dieselben Klangröhren von verschiedener Länge und Weite gehalten. Es zeigte sich Faraday's Angabe, daß diese Gasflammen zur Construction einer chemischen Harmonika nicht so geeignet sind als die Wasserstoff-Flammen, vollkommen begründet; dennoch fanden sich Klangröhren, welche über die Flammen dieser Gase gehalten, ansprachen. Das zuerst angewendete 30^{cm} lange Ausflusrohr, dessen Spitze eine 1,5^{mm} weite Oeffnung hatte, war für die Tonerzeugung durch die Flamme nicht recht geeignet. Bei Anwendung desselben sprachen über der Flamme des Schwefelwasserstoffgases nur drei gedeckte Röhren an, deren Länge 72^{cm}, 61,8^{cm} und 55,4^{cm} war, während diese Röhren auch offen tönten, wenn das mit einer sehr kleinen Ausflusöffnung versehene Ausflusrohr von 66^{cm} Länge angewendet wurde, und außerdem gedeckte Röhren von 39,5 bis 29,7^{cm} Länge ansprachen. Zwei kürzere offene Röhren von 22,4

und 24^{cm} Länge tönten, wenn die Tonerregung durch Anblasen der Mündung unterstützt wurde ¹⁾).

Bei der Prüfung der Kohlenoxydflamme wurde blofs das kürzere Ausflufsrohr gebraucht. Es tönten hierbei vier gedeckte Röhren von 72, 61,8, 55,4 und 49,8^{cm} Länge. Die Cyan-Flamme erregte, wenn das kürzere Ausflufsrohr angewendet wurde, nur in einem 57,5^{cm} langen und 2,2^{cm} weiten Glasrohre den Ton d², die Octave des Grundtons, schwach und unsicher, wenn die Flamme sich etwa 10 bis 12^{cm} tief in der Röhre befand und die Tonerregung durch geschickte Erschütterung der Röhre durch Klopfen unterstützt wurde. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter Anwendung des längeren Ausflufsrohrs gab die bezeichnete Glasröhre auch den Grundton und auferdem sprachen eine 50,5^{cm} lange und 2,5^{cm} weite Glasröhre, deren Grundton e⁴ ist, und eine bei diesen Versuchen vielfach gebrauchte Papp-röhre von 72^{cm} Länge und 3,6^{cm} Weite, deren Grundton b⁰ ist, sicher an.

Ich zweifle nicht, dafs es möglich seyn würde, auch mit den Flammen von Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Cyan eine gröfsere Anzahl von Tönen zu erhalten, wenn man der Ausflufs-röhre eine für die Anwendung dieser Gase zweckmässige Construction gäbe. Welches die vortheilhafteste Einrichtung des Flammen-Apparats wäre, müfste erst die Erfahrung lehren; jedenfalls mufs die Ausflufsöffnung der Spitze bei diesen Gasen viel enger seyn als bei der Anwendung von Wasserstoffgas.

Auch bei den Versuchen mit dem schweren Kohlenwasserstoffgase zeigte sich das 30^{cm} lange Ausflufsrohr als nicht recht geeignet, während es sich bei den früheren Versuchen mit Wasserstoff als vollkommen brauchbar bewährt hatte. Die Flamme mufste, um Töne zu erzeugen, sehr klein seyn; sie war sehr beweglich und für jede Erschütterung empfindlich. Nicht blofs das Schliesen der Thür des Zimmers, wo

1) Hiernach dürfte es nicht mehr zweifelhaft seyn, dafs auch Schwefelwasserstoff sich zur Construction der chemischen Harmonika verwenden läfst.

die Experimente angestellt wurden, sondern auch das Zuschlagen von entfernten Thüren im Hause hatte das Auf-
flackern und darauf das Erlöschen der Flamme zur Folge.
Auch während der Tonerregung erlosch die Flamme in den
über sie gehaltenen Klangröhren sehr oft. Die erzeugten
Töne sprachen weniger gut an, waren schwächer und viel
tiefer als diejenigen, welche bei Anwendung desselben Aus-
flusssrohrs mit der Wasserstoffflamme erhalten worden wa-
ren. Die Kohlenwasserstoffflamme zeigte sich überhaupt
geeigneter zur Erzeugung tieferer Töne in längeren Klang-
röhren. Mit kürzeren Klangröhren von 31,5 bis 22^{cm} Länge
sprachen die Töne von h^1 bis f^2 nur schwach und schwierig
und meist nur dann an, wenn die Tonerregung durch An-
blasen der Röhre unterstützt wurde. Die längste mit der
Kohlenwasserstoffflamme probirte Klangröhre, eine 7^{cm} weite
und 131^{cm} lange gedeckte Pappröhre, gab ihren Grundton,
der ungefähr das große b gewesen seyn muß, noch so
sicher an, daß wahrscheinlich noch längere Röhren ange-
sprochen haben würden. In der Aufeinanderfolge der Töne,
welche von der Kohlenwasserstoffflamme erzeugt werden,
zeigen sich zwischen den Gruppen der tieferen und der
höheren Töne eben solche Lücken in dem Tonumfange der
Flamme, wie bei den Versuchen mit Wasserstoffgas nach-
gewiesen worden sind. Bei der angegebenen Einrichtung
der Kohlenwasserstoffflamme, also bei Anwendung des 30^{cm}
langen Ausflusssrohrs stand die schon erwähnte 97,5^{cm} lange
und etwa 1,8^{cm} weite Glasröhre an der Gränze der tieferen
Tongruppe. Wurde diese Röhre 9 bis 12^{cm} tief über die
Flamme gehalten, so sprach c^2 , der dritte von den harmo-
nischen Tönen der Röhre, an; wurde die Röhre bis zu einer
Tiefe von 15^{cm} über der Flamme gesenkt, so sprach einen
Augenblick der Grundton ¹⁾ f^0 an, worauf die Flamme er-
losch. Die Flamme war also nicht geeignet, Röhren, welche
eine Länge von etwa 90 bis 35^{cm} haben, zum Tönen zu

1) Der zweite harmonische Ton f^1 konnte nicht ansprechen, weil er inner-
halb der Töne liegt, welche der Flamme fehlen.

bringen, so daß die Töne von g^0 bis a^1 die Lücke im Umfange dieser Flamme bilden.

Um den Einfluß, welchen die Beschaffenheit des brennenden Gases auf die Tonerzeugung ausübt, durch einen directen Versuch zu prüfen, wurde dem schweren Kohlenwasserstoffgase eine leider nicht genau gemessene Menge Wasserstoff, etwa 20 Proc., beigemischt. Diese Beimischung hatte zur Folge, daß die Flamme des Gasgemenges Röhren von 72 und 61,8^{ctm}, deren Grundton b^0 und c^1 sind, zum Tönen brachte, welche vorher nie angesprochen hatten. Die Hinzufügung einer zweiten Menge Wasserstoff bewirkte, daß die beiden bezeichneten Röhren über den Flammen noch besser oder kräftiger ansprachen, außerdem eine 55,4^{ctm} lange Röhre ihren Ton d^1 ziemlich gut gab und eine 49,8^{ctm} lange Röhre durch Anblasen ihrer Mündung zum Tönen zu bringen war. Es dürfte hiernach nicht zweifelhaft seyn, daß das zur Straßenbeleuchtung verwendete Steinkohlengas, welches immer Wasserstoffgas und leichtes Kohlenwasserstoffgas enthält, durch diese Beimischung zur Benutzung bei der chemischen Harmonika nur tauglicher wird, daß aber die Versuche, welche mit solchen Gasflammen über die Tonerzeugung bei der chemischen Harmonika angestellt werden, keine übereinstimmenden Resultate liefern können, weil das Mischungsverhältniß der Gase nicht immer dasselbe ist.

Da die neueren Beobachter bei ihren Versuchen mit der chemischen Harmonika sich meistens des Kohlenwasserstoffgases bedient haben, schien es mir von Interesse zu seyn, nach den mit Anwendung der Wasserstoffflammen von mir gemachten Erfahrungen, auch das Verhalten der Flamme des schweren Kohlenwasserstoffs zu dieser Tonerzeugung etwas näher kennen zu lernen und eine Vergleichung der Wirksamkeit beider Flammen anzustellen. Ich habe deshalb meistens mit den schon gebrauchten Ausflußröhren auch einige eingehendere Versuchsreihen mit der Kohlenwasserstoffflamme angestellt. Die für solche Flammen zweckmäßige Einrichtung des Ausflußrohrs war leicht gefunden. Ich

brauchte auf das erwähnte 30^{cm} lange Ausflusrohr mit weiter Ausflußöffnung nur eine in einen kurzen Faden ausgezogene Glasspitze mit Hülfe eines Stücks Gummirohr aufzusetzen, um mit der aus der engen Oeffnung tretenden Gasflamme eine Menge von leicht ansprechenden und kräftigen Tönen zu erhalten. Die Oeffnung an der Spitze der Ausflusröhre kann und muß für die Kohlenwasserstoffflamme viel kleiner gemacht werden als für die Wasserstoffflamme. Ist diese Oeffnung hinreichend klein, so sprechen bei viel größeren Flammen die geeigneten Röhren noch an und die erzeugten Töne sind kräftiger als diejenigen, welche durch eine aus einer weiteren Oeffnung tretende kleine Flamme erzeugt werden. Im Ganzen zeigte sich bei allen mit Kohlenwasserstoff angestellten Versuchen dasselbe Verhalten wie bei den früheren Versuchen mit der Wasserstoffflamme, nur mit dem Unterschiede, daß die Kohlenwasserstoffflamme leichter erlischt und engere Ausflußöffnungen erfordert und außerdem bei Anwendung derselben Ausflusröhren viel tiefere Töne erzeugt, also viel längere Klangröhren zum Ansprechen bringt. Die Verengung der Ausflußöffnung begünstigt auch hier das Ansprechen von höheren Tönen. Bei Anwendung von zweckmäßigen Ausflusröhren ist der Tonumfang der Kohlenwasserstoffflamme ebenfalls ein bedeutender und es sondern sich, wie schon erwähnt, diese Töne in Gruppen, zwischen welchen, wie bei der Wasserstoffflamme, Lücken vorhanden sind. Auch die früher gemachte Bemerkung, daß Klangröhren, welche über der Gasflamme nicht gut ansprechen, tief gehalten werden müssen, während geeignetere Röhren schon von der kaum eintretenden Flamme zum Tönen gebracht werden, findet hier ihre Anwendung, wobei das Erlöschen der Kohlenwasserstoffflamme, wenn die leicht ansprechende Röhre tiefer gesenkt wird, noch augenfälliger ist.

Die Anwendung von mit Baumwolle gestopften Ausflusröhren hatte bei den Versuchen mit Kohlenwasserstoff denselben Einfluß, welcher durch die früheren Versuche mit Wasserstoff nachgewiesen worden ist; die Stopfung des

Ausflusrohr ist bei den Experimenten mit Kohlenwasserstoffflammen sogar noch vortheilhafter, weil diese Flammen dadurch stabiler werden und nicht mehr so leicht erlöschen. Wenn die Stopfung bis an die Spitze des Ausflusrohres reicht, so ist, wie schon erwähnt wurde, auch die Kohlenwasserstoffflamme zur Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika gar nicht geeignet; dagegen erlangt sie, wenn man die Stopfung von der Spitze zurückzieht und dadurch eine kurze Gassäule in dem Ausflusrohre frei läßt, die Fähigkeit, den Ton zu erzeugen, früher als die Wasserstoffflamme. Es ist also zur Erregung der Oscillationen beim Kohlenwasserstoff schon eine kürzere Gassäule geeignet als beim Wasserstoff. Ueber die Erregung der harmonischen Töne durch die Kohlenwasserstoffflamme habe ich keine besonderen Versuche angestellt; es wiesen jedoch alle bei den in den nächsten Tabellen angeführten Versuchen gelegentlich beobachteten Flageolettöne darauf hin, daß auch hier dieselben Gesetze gelten, welche über die Erzeugung dieser Töne durch die Wasserstoffflamme gefunden worden sind.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsreihen, welche mit drei gestopften Ausflusröhren über das Verhalten der Kohlenwasserstoffflamme angestellt worden sind. Die Ausflusröhren waren aus zwei durch ein kurzes Gummirohr verbundenen Theilen, von welchen der obere die baumwollene Stopfung enthielt, zusammengesetzt. Da bloß die Länge der von der Stopfung freigelassenen Gassäule in der Ausflusröhre, welche in der dritten Columnne angegeben ist, auf die Tonerzeugung von Einfluß ist, so ist die Länge der ganzen Ausflusröhre in der Tabelle nicht angegeben. Die Weite der Ausflusröhren betrug ungefähr 4^{mm}. Bei den Versuchen No. 4 bis 19 wurde die in dem oberen 45^{cm} langen Stücke der Ausflusröhre befindliche Stopfung aus der Nähe der Spitze allmählich mit einem Faden zurückgezogen. Erst als die Entfernung von der Ausflussspitze 14^{cm} betrug, sprach eine 26,2^{cm} lange Klangröhre, deren Ton d⁰ war,

an, wenn über ihren Rand geblasen wurde. Ausserdem gab die bei den Versuchen in Tabelle VI gebrauchte 59,7^{cm} lange Klangröhre den zweiten harmonischen Ton d^2 an, wenn die Röhre 8 bis 10^{cm} tief über die Flamme gehalten und angeblasen wurde. Die Anzahl der von der Flamme erregten Töne wurde gröfser, so wie die unterhalb der Spitze in dem Ausflufsrohre befindliche Gassäule länger wurde. Die ansprechenden Töne wurden hierbei immer tiefer, gerade wie bei den mit Wasserstoff angestellten Versuchen. Wie in den früheren Tabellen ist in der vierten Columne die Länge der angewendeten Klangröhren in Centimetern und darunter ihr Ton angegeben. Die Klangröhren, welche nur mit den bekannten Hilfsmitteln der Ton-erregung ansprechen, sind mit Sternchen bezeichnet.

Tabelle XI.

No.	Weite der Ausflufs- Öffnung.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs.	Länge der tönenden Röhren.	
			von:	bis:
	mm.	cm.	cm	
1	0,5	21	55,4—29,7 und 26,2*	
			d^1-c^2	d^2
2	1	9	77—18 und 16*—13,3*	
			a^0-a^2	h^2-d^3
3	"	15,5	97,5—20 und 18*	
			f^0-g^2	a^2
4	1,8	14	26,2*	
			d^2	
5	"	15	31,5*—22,4*	
			h^1-f^2	
6	"	16	35*—22,4*	
			a^1-f^3	
7	"	17	35*—22,4*	
			a^1-f^3	
8	"	18	39,5*—35 und 31,5*—24*	
			g^1-a^1	h^1-c^2
9	"	19	39,5—35 und 31,5*—24*	
			g^1-a^1	h^1-c^2
10	"	20	39,5—35	
			g^1-a^1	
11	"	21	46,5—35 und 31,5*—29,7*	
			f^1-a^1	h^1-c^2

No.	Weite der Ausfluß- Öffnung	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflußrohrs.	Länge der tönenden Röhren.	
			von:	bis:
	mm.	ctm.	ctm.	
12	1,8	22	49,8—35 und 31,5*	
			e ¹ —a ¹	h ¹
13	"	23	49,8—35 und 31,5*—29,7*	
			e ¹ —a ¹	h ¹ —c ²
14	"	24	55,4—39,5 und 35*	
			d ¹ —g ¹	a ¹
15	"	25	55,4—39,5 und 35*	
			d ¹ —g ¹	a ¹
16	"	26	61,8—46,5 und 39,5*—35*	
			c ¹ —f ¹	g ¹ —a ¹
17	"	27	61,8—46,5 und 39,5*—35*	
			c ¹ —f ¹	g ¹ —a ¹
18	"	28	61,8—46,5 und 39,5*—35*	
			c ¹ —f ¹	g ¹ —a ¹
19	"	29	72—46,5 und 39,5*—35*	
			b ² —f ¹	g ¹ —a ¹

Um noch einen besseren Anhalt für die Vergleichung des Verhaltens der beiden Gase zu gewinnen, welche bei der chemischen Harmonika am häufigsten angewendet werden, habe ich einige bei Anwendung derselben Ausflußröhren mit Wasserstoff und schwerem Kohlenwasserstoff angestellte Versuche und einige vergleichbare Versuche aus den Tabellen V und XI in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei den mit ungeraden Nummern bezeichneten Versuchen wurden Wasserstoff-, bei den übrigen Kohlenwasserstoffflammen angewendet. In den ersten vier Versuchen dienten die früher schon erwähnten Glasfäden als Ausflußröhren, welche mit kurzen Gummiröhren auf weitere Ausflußröhren aufgesetzt wurden. In No. 5 und 6 war der konische Glasfaden nur 3^{ctm} lang, so daß die Oscillationen des Gases wahrscheinlich nicht bloß auf den kurzen feinen Canal beschränkt blieben. Die Versuche No. 7 bis 10 wurden mit gewöhnlichen, die übrigen Versuche mit gestopften Ausflußröhren angestellt. No. 11, 13 und 15 sind Versuche aus Tabelle V, No. 12, 14, 16 und 18 sind

aus Tabelle XI genommen. Die Oeffnung des Ausflusrohres, welches bei den Versuchen mit der Wasserstoffflamme gebraucht wurde, war etwas weiter. Der Versuch No. 17 wurde nach Beendigung der mit Kohlenwasserstoff angestellten Versuche mit demselben Ausflusrohre und der ungeänderten Lage der Stopfung ausgeführt. Deshalb möchte ich bei der Vergleichung der bezüglichen Versuche auf No. 17 und 18 das grösste Gewicht legen. In der vierten Columne der Tabelle ist für 1 bis 10 die Länge der Ausflusröhre, für No. 11 bis 18 die Entfernung der Stopfung von der Spitze angeführt. In der sechsten Columne ist die Länge der längsten und der kürzesten Röhre in Centimetern angegeben, welche bei der bezüglichen Einrichtung der Flamme angesprochen haben, und zur leichteren Orientirung ist wie in den früheren Tabellen auch die Bezeichnung des Tons beigefügt. Bei den Versuchen No. 7 bis 10 sprach ausser den Tönen der ersten Tongruppe noch eine Anzahl von Tönen mit kürzeren Röhren an, welche in der siebenten Columne angegeben sind. Auf die Unterscheidung der Röhren, welche nur bei Anwendung der bekannten Hülfsmittel der Tonerregung ansprachen, ist hier keine Rücksicht genommen.

Tabelle XII.

No.	Beschaffen- heit der Ausflußröhre.	Länge der Ausflußröhre, oder Entfernung der Stoßung von der Spitze. ctm.	Weite der Ausfluß- Öffnung. mm	Angewandtes Gas.	Erste Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis: ctm.	Zweite Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis: ctm.
1	Glasfaden	10	eng	Wasserstoff	17,5—12,6 b ² —d ¹ , ³	
2	»	»	»	Kohlenwasserstoff	154—97,5 a ¹ —f ⁰	
3	»	6	»	Wasserstoff	9,5—5,2 a ³ —g ⁴	
4	»	»	»	Kohlenwasserstoff	114,5—49,8 d ⁰ —e ¹	
5	»	3	»	Wasserstoff	24,5—5,2 e ² —g ⁴	
6	»	»	»	Kohlenwasserstoff	113—17,5 d ⁰ —b ²	
7	gewöhnliche Ausflußröhre	28	0,8	Wasserstoff	49,8—22,4 c ¹ —f ²	10,4—8,1 f ³ —c ⁴
8	»	»	»	Kohlenwasserstoff	144—72 b ¹ —b ⁰	35—13,3 a ¹ —d ³
9	»	30	1,5	Wasserstoff	144—35 b ¹ —a ¹	16—10,4 h ² —f ³

No.	Beschaffenheit der Ausflußröhre	Länge der Ausflußröhre, oder Entfernung der Stopfung von der Spitze cm.	Weite der Ausfluß- Öffnung. mm.	Angewandtes Gas.	Erste Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis: cm.	Zweite Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis: cm.
10	gewöhnliche Ausflußröhre gestopft	30	1,5	Kohlenwasserstoff	262-97,5 b ³ -f ⁶	31,5-22 h ¹ -g ²
11	"	21	2	Wasserstoff	17,5-9,5 h ² -b ³	
12	"	"	1,8	Kohlenwasserstoff	46,5-29,7 f ¹ -c ²	
13	"	24	2	Wasserstoff	21-9,5 g ¹ -a ³	
14	"	"	1,8	Kohlenwasserstoff	55,4-35 d ¹ -a ¹	
15	"	26	2	Wasserstoff	24-11,4 c ² -f ³	
16	"	"	1,8	Kohlenwasserstoff	61,8-35 c ¹ -a ¹	
17	"	29	1,8	Wasserstoff	21-10 g ² -g ³	
18	"	"	1,8	Kohlenwasserstoff	72-35 b ⁰ -a ¹	

Durch die Vergleichung der zusammengehörigen Versuche dieser Tabelle dürfte sich nicht bloß als unzweifelhafte Thatsache ergeben, daß die Kohlenwasserstoffflamme geeignet ist, unter denselben Umständen mit viel längeren Klangröhren den Ton der chemischen Harmonika zu erzeugen, also viel tiefere Töne zu erzeugen als die Wasserstoffflamme, sondern sogar die Annahme rechtfertigen, daß zwischen den mit den Flammen beider Gase ansprechenden Röhren und somit auch zwischen der Höhe der erzeugten Töne ein bestimmtes Verhältniß stattfindet. Die größte Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden Gasflammen findet sich bei den mit den beiden längeren Glasfäden angestellten Versuchen No. 1 bis 4, bei welchen von der Flamme des Kohlenwasserstoffgases 8 bis 10 Mal so lange Klangröhren zum Tönen gebracht worden sind als von der Wasserstoffflamme. Bei den Versuchen No. 5 und 6 ist diese Verschiedenheit schon viel kleiner, und es scheint, daß der bei denselben angewendete nach unten etwas weiter werdende Glasfaden von 3 Centimetern Länge mehr wie eine sehr enge Spitze des unter ihm befindlichen Glasrohrs als wie eine selbstständige Ausflusssäule gewirkt hat; denn das Verhältniß der Länge der mit den Flammen der beiden Gase ansprechenden Röhren kommt dem Resultate, welches sich aus der Vergleichung der folgenden mit gewöhnlichen offenen und gestopften Ausflusssäulen angestellten Versuche ergibt, schon viel näher. Der sicherste Schluß auf die Wirksamkeit der Flammen verschiedener Gase dürfte wohl in Folge der Vergleichung der mit gestopften Ausflusssäulen ausgeführten Versuche zu machen seyn, weil bei dieser Einrichtung der Einfluß des unter der Ausflusssäule vorhandenen Gasvolumens beseitigt ist und die Tonerzeugung lediglich von der Oscillation der Gassäule über der Stopfung abhängig ist. Nach diesen Versuchen, von welchen No. 18 und 19 am zuverlässigsten sind, ist die Länge der Klangröhren, welche über der Flamme des schweren Kohlenwasserstoffgases tönen, ungefähr 3 bis 3,5 Mal so groß als die Länge der Klangröhren, welche bei derselben Ein-

richtung der Ausflusssäure zur Tonerregung durch die Wasserstoffflamme geeignet sind. Aus der Beobachtung der mit gewöhnlichen offenen Ausflusssäuren ausgeführten Versuche ergibt sich übrigens beinahe dasselbe Resultat.

Obleich die früher angeführten Versuche, welche mit den Flammen des Schwefelwasserstoffs, des Kohlenoxyds und des Cyans angestellt wurden, eigentlich nur die Thatsache aufs Neue feststellen sollen, daß diese Gase zur Construction einer Harmonika geeignet sind, so ist doch aus denselben auch zu ersehen, daß bei Flammen von verschiedenen Gasen auch Kanäle von verschiedener Länge angewendet werden müssen, um den Ton zu erhalten. Am ähnlichsten scheinen sich die Flammen des Schwefelwasserstoffs und des Kohlenoxyds zu verhalten, über welchen bei Anwendung desselben Ausflusssärs beinahe dieselben Röhren tönten. Eine genauere Untersuchung des Verhaltens verschiedener Gase, wobei das Längenverhältniß zwischen den tönenden Röhren bestimmt werden müßte, dürfte für die Erklärung der Erscheinungen bei der chemischen Harmonika nicht ohne Bedeutung seyn, weil sich darauf wahrscheinlich ein Schluß gründen lassen würde über die Abhängigkeit der Tonerzeugung von den Eigenschaften der angewendeten Gase, z. B. von dem specifischen Gewichte, der Schallgeschwindigkeit derselben etc. Das Resultat, welches sich aus der Vergleichung der mit Wasserstoff und schwerem Kohlenwasserstoff angestellten Versuche ergibt, berechtigt noch zu keinem solchen Schlusse, könnte höchstens auf die Vermuthung leiten, daß die mittlere Länge der über zwei Flammen verschiedener Gase tönenden Röhren der Quadratwurzel aus dem Verhältnisse der specifischen Gewichte dieser Gase ungefähr proportionirt ist, wenn die Ausflusssäre dieselben Dimensionen und dieselbe Einrichtung hat. Da in diesem Falle das Gasvolumen in der Ausflusssäre gleich ist, so stimmt das Verhältniß des specifischen und absoluten Gewichts überein, und es würde, wenn die ausgesprochene Vermuthung richtig ist, die Länge der über einer Gasflamme tönenden Röhren unter übrigens

gleichen Umständen auch der Quadratwurzel aus dem absoluten Gewichte der in der Ausflusssäule mitschwingenden Gassäule proportionirt seyn. Die zur Ermittlung dieser Verhältnisse nothwendigen Versuche würden auf dem von mir verfolgten Wege und mit den beschriebenen Apparaten ohne Schwierigkeit anzustellen seyn; ich muß aber darauf verzichten, weil ich sonst die Gränzen, die ich dieser Arbeit setzen muß, zu sehr überschreiten würde.

12. Das für die Erklärung der chemischen Harmonika wichtigste Ergebniss meiner Versuche dürfte der Nachweis seyn, daß eine Gasflamme für sich allein, etwa durch rasch aufeinander folgende Explosionen, oder durch eine eigenthümliche Wirkung ihrer Verbrennungsproducte, nicht im Stande ist, mit einer Klangröhre einen Ton hervor zu bringen, daß vielmehr die in dem Ausflusssäule vorhandene Säule des ausströmenden Gases in Oscillation gerathen muß, um die in dem Klangrohre vorhandene Luftsäule durch auf dieselbe ausgeübte Stöße in tönende Schwingung zu versetzen. Ich möchte den hierbei stattfindenden Vorgang mit der Erzeugung des Tons einer Zungenpfeife vergleichen, deren Luftsäule nicht sowohl durch die Bewegung der Zunge, als durch die mit derselben verbundenen Luftstöße des beim Anblasen der Pfeife mit oscillirenden Luftstroms in die energischen Schwingungen versetzt wird, denen wir die kräftigen Töne dieser Pfeifen verdanken. Gegen diese Analogie scheint beim ersten Blicke viel zu sprechen, namentlich der Umstand, daß, wie die Erfahrung lehrt, eine Gasflamme bei derselben Einrichtung ihres Ausflusssäules mit Klangröhren von sehr verschiedener Länge eine große Anzahl von in Beziehung auf die Höhe sehr verschiedenen Tönen erzeugt, die Zahl der mit einer Zunge zu erhaltenden Töne dagegen nach den bisherigen Erfahrungen sehr beschränkt ist. Bei einer genaueren Betrachtung der verglichenen Erscheinungen findet sich aber eine größere Aehnlichkeit zwischen denselben, als man anfänglich vermuthet.

Ich habe, um das Verhalten der Zungen zu den mit ihnen schwingenden Luftsäulen, besonders um den Einfluss,

den die Verlängerung der Luftsäule auf den Ton der Zunge ausübt, näher kennen zu lernen, ziemlich umfangreiche Versuche angestellt, muß sich jedoch für jetzt, um den Umfang dieser Abhandlung nicht zu sehr zu erweitern, auf die kurze Mittheilung einiger Beobachtungen beschränken, welche auf die Tonerzeugung bei der chemischen Harmonika einiges Licht zu werfen geeignet seyn dürften. Ich gebe zunächst eine kurze Beschreibung des Apparats, weil dieselbe zum Verständniß und zur Beurtheilung der folgenden Mittheilungen unumgänglich scheint. Um über den durch einen Luftstrom in Oscillation versetzten Zungen die Klangröhren in derselben Weise wie über einer Gasflamme probiren zu können, wendete ich kleine Zungen aus dünnem, hartgehämmertem Messingblech an, welche wie die Zungen einer Zieh-Harmonika an Metallplatten mit Schraubchen unter der passenden Oeffnung befestigt waren. Die Zungen waren 15 bis 16^{mm} lang und 2,1 bis 3,2^{mm} breit. Die mit der Zunge versehenen elliptischen Platten wurden auf schief abgeschnittene kurze Blechröhren von 1^{cm} Weite gelöthet. In Fig. 5 Taf. I a ist ein solches Zungenstück abgebildet. Diese Zungenstücke wurden mit Hülfe von kurzen, inwendig belederten Pappröhren auf Pappröhren von 1^{cm} Weite und sehr verschiedener Länge winddicht aufgesetzt. Diese Apparate blies ich entweder mit dem Munde an, oder setzte sie mit einem Kork in das Windrohr eines Tisches mit doppeltem Blasebalge. Wenn die Bestimmung des Luftdrucks erforderlich war, wurde ein mit einem Wassermanometer versehener Cylinder eingeschaltet, welchen ich schon bei früheren Versuchen gebraucht habe ¹⁾. Um die Länge der mit der Zunge verbundenen Röhren nach Belieben zu ändern, wurden einzelne Röhrenstücke, wie in Fig. 5 Taf. I f dargestellt ist, mit Hülfe von passenden, innen belederten Hülsen winddicht zusammengesetzt. Zu Versuchen, bei welchen die Röhre allmählich verlängert werden

1) Ueber die beim Ausströmen der Luft entstehenden Töne. Programm der Realschule zu Neisse. 1853, S. 2 und Poggendorff's Ann. der Physik Bd. XCI, S. 129.

sollte, dienten Schiebevorrichtungen (Fig. 5 Taf. I *b c d e*), bei denen das in halbe Centimeter eingetheilte engere Rohr *c* von 1^{te}m Weite in dem am oberen Rande inwendig belederten weiteren Rohre *b* winddicht verschoben werden konnte. Auf das engere Rohr wurde das Zungenstück *e* entweder mit der Hülse *d* unmittelbar aufgesetzt, oder es wurde der Apparat durch eingeschaltete Röhren von gleicher Weite noch verlängert. Es wurden zwei solche Apparate bei den Versuchen angewendet, ein kürzerer, in welchem das weitere Rohr *b* 8^{cm}, und ein längerer, in welchem dasselbe 20^{cm} lang war. Mit diesen Apparaten, welche mittelst eines Korkstöpsels auf dem mit dem Manometer versehenen Luftbehälter befestigt wurden, konnte unter beständiger Beobachtung des Luftdrucks und bei allmählicher Verlängerung der Röhre der Einfluss der Luftsäule auf die Schwingungen der Zunge sehr bequem beobachtet werden.

Alle Versuche wiesen darauf hin, dass die in dem mit der Zunge verbundenen Rohre, welches ich zur leichteren Verständigung das Ausflusrohr nennen will, enthaltene Luftsäule einen wesentlichen Einfluss auf die Schwingungen und den Ton der Zunge ausübt. Wenn man die Schwingung der Luftsäule durch Ausstopfen der Röhre hindert, so giebt die Zunge ihren Ton nicht; es entsteht meistens nur ein hoher Ton, der von Theilschwingungen der Zunge herrühren mag. Die mit einer Luftsäule von angemessener Länge oder mit einem grossen Luftvolumen verbundenen Zungen geben den Ton, welcher ihrer Länge und Elasticität entspricht, schon bei einem sehr geringen Luftdrucke. Wird die Länge des Ausflusrohres vergrößert, so muss man, um die Zunge in Schwingung zu versetzen, einen größeren Luftdruck anwenden und erhält einen tieferen Ton als vorher. Bei der allmählichen Verlängerung wird der Ton immer tiefer und muss der Luftdruck immer mehr verstärkt werden, bis endlich auch bei grossem Luftdrucke die Zunge oft gar nicht mehr anspricht. Diese Pause erstreckt sich über eine gewisse fortgesetzte Verlängerung der Ausflusröhre, nach welcher die Zunge wieder bei geringem Luft-

drucke ihren ursprünglichen höheren Ton erzeugt; dieser wird bei der weiteren Verlängerung des Ausflusrohres wieder tiefer und entsteht nur bei verstärktem Luftdrucke, bis endlich eine neue Pause folgt. Diese Pausen kehren bei bestimmten von der Beschaffenheit der Zunge abhängigen Längen der Ausflusröhre regelmässig wieder. Je dünner und leichter die Zunge ist, desto grösser ist der Einfluss, welchen die mit ihr verbundene Luftsäule auf ihre Schwingungen ausübt. Eine 15,5^{mm} lange und 2,1^{mm} breite Zunge, welche mit einem kurzen Ausflusrohre von 3,5^{cm} Länge bei einem Luftdrucke von 1 bis 10^{cm} Wasserhöhe den Ton g² gab, tönte, wenn die Ausflusröhre bis 10^{cm} verlängert wurde, nur noch bei einem grösseren Luftdrucke von wenigstens 10,5^{cm} in Manometer. Der Ton war etwas tiefer als fis². Bei der Länge des Ausflusses von 11^{cm} trat die erste Pause ein, welche sich bis zu der Röhrenlänge von 20^{cm} erstreckte. Bei 19,5^{cm} Röhrenlänge entstand zuerst wieder g² bei einem Luftdruck von 11^{cm} Wasserhöhe; bei 20^{cm} Röhrenlänge war bloß ein Luftdruck von 5,5^{cm}, bei 20,5^{cm} Röhrenlänge ein Luftdruck von 1,5^{cm}, bei 22^{cm} Röhrenlänge ein Luftdruck von 0,7^{cm} Wasserhöhe zur Erzeugung desselben Tons erforderlich. Diese Erscheinungen wiederholten sich bei der Verlängerung des Ausflusrohres bis zur Länge von 150^{cm} sechs bis sieben Mal, wobei die Beziehung auf die Länge einer 20 bis 21^{cm} langen Luftsäule, welche dem Tone der Zunge entspricht, deutlich hervortrat. Eine andere Zunge von 15,5^{mm} Länge und 3^{mm} Breite, welche dünner und leichter war, zeigte eine viel grössere Beweglichkeit. Mit kurzem Ausflusrohre und in offener Verbindung mit dem Luftbehälter gab sie ihren Ton h⁰ schon bei einem sehr geringen Luftdrucke von einigen Millimetern Wasserhöhe und wurde bei einem immer noch geringen Luftdrucke von 1,3^{cm} Wasserhöhe schon in heftige und unregelmässige, klirrende Schwingungen versetzt, also überblasen. Wenn die Ausflusröhre verlängert wurde, sprach auch diese Zunge erst bei fortwährend steigendem Luftdrucke an und ertrug einen grösseren Luftdruck. Wenn die Aus-

flusrröhre respective 18, 20, 22, 24, 26 und 28^{cm} lang war, trat das Ueberblasen erst bei einem Luftdrucke von respective 2,1, 4,6, 4,8, 5,8, 6,8 und 8^{cm} Wasserhöhe ein. Der Ton der Zunge wurde ebenfalls fortwährend tiefer. Bei der Röhrenlänge von 7, 30, 41 und 47^{cm} sprachen die Töne h^0 , b^0 , a^0 und gis^0 an; der denselben entsprechende Luftdruck wurde durch Wassersäulen von 0,3, 1,8, 3,5 und 4,7^{cm} Höhe gemessen. Bei einer anderen Zusammenschiebung des Ausflusrohrs trat eine noch grössere Vertiefung des Tons der Zunge ein. Bei den Längen des Ausflusrohrs von 44, 50, 55, 60, 64^{cm} sprach die Töne fis^0 , f^0 , e^0 , es^0 , d^0 bei zunehmendem Luftdrucke von 6,3, 6,8, 7,3, 8,7, 8,4^{cm} Wasserhöhe an. Bei einer anderen, die weitere Verlängerung der Röhre bezweckenden Einrichtung gab die Zunge bei der Röhrenlänge von 62^{cm} bei 8,8^{cm} Wasserdruck den Ton cis^0 ; bei der Röhrenlänge von 67^{cm} sprach bei einem Luftdruck von 8,5 bis 9^{cm} Wasserhöhe das kleine c^0 und bei einem Luftdrucke von 10^{cm} Wasserhöhe das grofse h^{-1} an. Wurde die Ausflusrröhre bis auf 68^{cm} und weiter verlängert, so sprach der ursprüngliche Ton der Zunge h^0 wieder bei dem geringen Luftdrucke von zuerst 1,5 und dann bis 0,4^{cm} Wasserhöhe an. Bei der fortgesetzten Verlängerung der Röhre wiederholten sich mit gewissen Modificationen dieselben Erscheinungen. Bei der Verlängerung des Ausflusrohrs bis 137^{cm} sank der Ton bis zu fis^0 , welcher bei einem Luftdrucke von 6,9^{cm} Wasserhöhe ansprach. Wenn der Luftdruck bis zu 8,5^{cm} Wasserhöhe verstärkt wurde, entstand ein tieferer Ton, welchen ich bei der Beobachtung als fis^{-1} notirt habe, den ich aber nach der Röhrenlänge jetzt für das grofse h^{-1} halten möchte. Wurde das Ausflusrohr bis 139^{cm} verlängert, so sprach bei dem geringeren Luftdrucke von 0,9^{cm} Wasserhöhe wieder der erste Ton der Zunge h^0 an.

Diese Versuche geben schon einigen Anhalt, um den Einflufs der mit der Zunge oscillirenden Luftsäule zu erkennen und zu beurtheilen. Die Geschwindigkeit der dünneren und füsameren Zunge wurde durch die Verlängerung

der Luftsäule so verzögert, daß ihr Ton allmählich um eine Octave tiefer wurde, und erst nachdem die Luftsäule so lang geworden war, daß ihre stehenden Schwingungen mit den Schwingungen der Zunge übereinstimmten, konnte der ursprüngliche Ton der Zunge wieder ansprechen und mit Leichtigkeit, d. h. bei geringem Luftdrucke, erzeugt werden. Die andere steifere und weniger leicht bewegliche Zunge wurde durch die Verlängerung der mit ihr verbundenen Luftsäule nur so weit verzögert, daß ihr Ton um eine Sekunde tiefer wurde, aber sie sprach so lange als die Uebereinstimmung zwischen ihren Schwingungen und den Schwingungen der Luftsäule im Ausflusrohr nicht zu Stande kommen konnte, überhaupt nicht an, und tönte erst wieder, wenn diese Uebereinstimmung durch die Theilschwingungen der verlängerten Luftsäule möglich wurde. Bei noch dünneren und beweglicheren Zungen würde die Oscillation der Luft in der Ausflusrohr noch größeren Einfluß üben, als in diesen Versuchen nachgewiesen ist.

Hält man über Ausflusröhren, welche mit solchen Zungen versehen sind, in derselben Weise wie über die Gasflammen bei dem Versuche der chemischen Harmonika, geeignete Klangröhren, so wird die Luftsäule derselben durch die während der Oscillation der Zunge von dem Luftstrome ausgeübten Stöße in Schwingungen versetzt, und es entsteht ein kräftigerer Ton, dessen Höhe nicht bloß von der Länge der Klangröhre, sondern auch von dem Ausflusrohr und der Zunge abhängt. Am besten und leichtesten sprechen allerdings diejenigen Klangröhren an, deren Ton mit dem Ton der Zunge übereinstimmt, aber man erhält bei Anwendung von leicht beweglichen Zungen auch mit bedeutend längeren und kürzeren Röhren noch die Verstärkung und Veränderung des Tons, wodurch das Mitschwingen der in denselben eingeschlossenen Luftsäulen erkannt wird. Der durch die Verlängerung der Klangröhre erhaltene tiefere Ton, zu dessen Erzeugung der Luftdruck etwas verstärkt werden muß, ist schön und klangvoll, während die Anwendung von kürzeren Röhren die leichte Zunge so beschleu-

nigt, daß der höher gewordene Ton meistens von dem Klirren und Schnarren begleitet ist, welches bei Ueberblasen solcher Zungen entsteht. Nicht uninteressant dürfte die Beobachtung seyn, daß auch kürzere Röhren über der Zunge tönen, wenn ihre Töne ein einfaches Verhältniß zu dem Tone der Zunge haben, z. B. das der Octave oder der höheren Quinte. Der Ton der Zunge klingt natürlich neben dem höheren Tone fort. Es würde hieraus folgen, daß um eine Luftsäule in Schwingung zu versetzen, die Geschwindigkeit der auf dieselbe auszuübenden Stöße nicht gleich der Geschwindigkeit der zu erzeugenden Schwingungen zu seyn braucht, sondern auch $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ derselben betragen kann.

Der Ton der schwingenden Zungen wird ferner durch Darüberhalten von geeigneten Klangröhren nicht bloß verstärkt und in Beziehung auf seine Höhe modificirt, sondern auch sogar erzeugt, wenn die Zunge bei dem angewendeten Drucke des anblasenden Luftstroms von selbst nicht in Schwingung geräth. Bei Anwendung einer steifen Zunge muß die Länge des Ausflusrohres von der zweckmäßigen Länge, bei welcher die Zunge von selbst tönt, nicht sehr verschieden seyn, und die Länge der Klangröhre muß dem Ton der Zunge entsprechen, wenn das Experiment sicher gelingen soll; dagegen werden leicht bewegliche Zungen, welche bei dem angewendeten Luftdrucke nicht von selbst tönen wollen, durch Ueberstülpen von ziemlich verschiedenen Klangröhren in Oscillation versetzt. Der auf diese Weise angeregte Ton dauert oft auch nach dem Abheben der Klangröhre noch fort, doch hören in diesem Falle steife Zungen auch nicht selten auf zu schwingen. Die Haltung der Klangröhre über der Zunge ist bei diesem Versuche nicht gleichgültig. Wenn die Ausflusröhre so eingerichtet ist, daß zu dem selbstständigen Eintreten des Tons viel fehlt, so müssen die Klangröhren tief gesenkt werden, so daß die Zunge der Mitte nahe kommt, bevor der Ton anspricht. Entsteht der Ton schon bei einiger weniger tiefen Haltung der Klangröhre, so wird er bei der weiteren Sen-

kung derselben kräftiger und etwas höher. Man kann die Erregung des Tons auch durch Erschütterung der Klangröhren durch Klopfen oder durch Anblasen ihrer Mündung unterstützen; doch erwiesen sich diese Hülfsmittel hier nicht so wirksam als bei der Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika. In längeren und nicht zu weiten Klangröhren, die offen oder gedeckt in geeigneter Höhe über solchen Zungen gehalten werden, entstehen auch die Flageolettöne ganz in derselben Weise, wie durch die vorangeschickten Versuche über die chemische Harmonika nachgewiesen worden ist. Wenn die Einrichtung der Ausflusrröhre so getroffen ist, daß die Zunge nicht selbstständig schwingt, so tritt, wenn man eine geeignete Klangröhre über der Zunge ganz herabsenkt, der Ton jedes Mal ein, wenn die Zunge sich in der Mitte eines der Höhe des Tons entsprechenden aliquoten Theiles der Luftsäule befindet, und verstummt wieder, wenn die Zunge die Gränze von zwei solchen Theilen erreicht. Man hört daher, wenn man die Klangröhre durch ihre ganze Länge über der Ausflusrröhre herabsenkt, den betreffenden harmonischen Ton so oft, als der Theilung der Luftsäule entspricht. Wenn man z. B. das erste der beiden oben erwähnten Zungenstücke mit einem Ausflusrohr von geeigneter und hinreichender Länge verbindet, so zwar, daß die Zunge bei einem bestimmten Luftdrucke tönt, und dann die Ausflusrröhre so weit verkürzt oder verlängert, daß der Ton nicht mehr anspricht, so spricht bei einem geeigneten Luftdrucke der Ton 4 in einer Klangröhre von 77^{cm} Länge viermal, der Ton 3 in einer Klangröhre von 58^{cm} Länge dreimal und der Ton 2 in einer Klangröhre von 40^{cm} Länge zweimal an, wenn man diese Röhren durch ihre ganze Länge über der Zunge herabbewegt. Die Weite der zu diesem Experimente geeigneten Röhren beträgt 2 bis 3,5^{cm}. Wenn man die Ausflusrröhre so einrichtet, daß die Zunge von selbst tönt, und eine der bezeichneten Röhren über derselben auf und ab bewegt, so bemerkt man ein abwechselndes Anschwellen und Höher-

werden des Tons, welches immer dann eintritt, wenn die Mitte eines der dem Ton entsprechenden aliquoten Theile der Röhre sich der vibrirenden Zunge nähert.

Wenn man diese über das Verhalten der mit oscillirenden Zungen schwingenden Luftsäule und die dadurch erzeugten Töne in möglichster Kürze gemachten Angaben mit den ausführlicheren über den Ton der chemischen Harmonika zusammenhält, so dürfte, wie ich hoffe, meine oben ausgesprochene Ansicht gerechtfertigt erscheinen, daß der Ton der chemischen Harmonika in ähnlicher Weise entsteht, wie der Ton einer Zungenpfeife. Ich halte daher die Zusammenstellung der ähnlichen Thatsachen aus den Mittheilungen über die beiderseitige Tonerregung für entbehrlich; muß jedoch noch bemerken, daß ich mich überzeugt habe, daß die mit der Vergrößerung der Ausflusgeschwindigkeit des Gases verbundene Vergrößerung der Flamme bei der chemischen Harmonika dieselbe Wirkung hat, wie die Verstärkung des Luftdrucks bei den Versuchen mit den oscillirenden Zungen.

Nach der Analogie mit den Schwingungen der Luftsäule in einem mit einer Zunge versehenen Ausflusrohr, stelle ich mir die mit der Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika verbundene Oscillation des in der Ausflusröhre enthaltenen Gases auf folgende Weise vor. Wenn die Ausflusröhre keine Stopfung enthält, so schwingt entweder die ganze Gassäule auf und ab und erzeugt dadurch in den über die Flamme gehaltenen längeren Klangröhren die tiefsten Töne, welche die erste der früher erwähnten Tongruppen bildet, oder es findet eine Theilung der Gassäule in zwei oder mehrere Theile statt, welche durch Knotenflächen geschieden sind und deren raschere Schwingungen die höheren Töne der zweiten und dritten Tongruppe in kürzeren Klangröhren hervorrufen. Bei der Erzeugung der innerhalb derselben Gruppe liegenden Töne schwingt die Gassäule in dem Ausflusrohr auf dieselbe Weise, und die Verschiedenheit dieser Töne in Beziehung auf ihre Höhe ist aus

dem Einflusse zu erklären, welchen die verschiedene Länge der angewendeten Klangröhren auf die Schwingungsgeschwindigkeit der Gassäule gewiss in höherem Grade ausübt als auf die Geschwindigkeit der mit Zungen oscillirenden Luftsäulen. Bei der Erzeugung der tiefsten Töne der ersten Tongruppe erstrecken sich ohne Zweifel die Schwingungen der Gassäule bis in die Gasentwicklungsflasche, so daß hier auch der in derselben enthaltene Gaskörper an den Schwingungen Theil nimmt. Andererseits ist es auch denkbar, daß bei der Erzeugung der höchsten Töne dieser Tongruppe, welche nur noch schwierig und durch Anwendung der erwähnten Hilfsmittel erhalten werden, die Schwingungen der Gassäule sich nicht vollständig bis an das untere Ende des Ausflusrohrs ausdehnen, so daß also der unterste Theil der Gassäule in Ruhe bleibt. Auf diese Weise, glaube ich, dürfte die Möglichkeit, daß bei derselben Einrichtung der Gasflamme Klangröhren von sehr verschiedener Länge ansprechen, sich erklären lassen. Wenn die Ausflusröhre gestopft ist, so ist die Anzahl der von der Flamme erzeugten Töne viel geringer, weil die Gassäule sich nicht mehr frei auf und ab-bewegen kann, sondern über der sie begrenzenden Stopfung, ähnlich wie die Luft in einer gedeckten Pfeife, oscilliren muß:

Schließlich dürfte noch die Frage, durch welche Kraft die Oscillationen der Gassäule erregt werden, zu berücksichtigen seyn. Nach meiner Ansicht ist die durch die Gasflamme bewirkte bedeutende Temperatur-Erhöhung die Ursache der primitiven Schwingungen der Gassäule, welche dann die Luftsäule der Klangröhre in tönende Schwingungen versetzen. Beispiele von der Erzeugung eines Tons durch Wärme sind schon mehrere vorhanden. Ich erinnere nur an die interessante und meines Erachtens noch nicht ganz aufgeklärte Tonerzeugung mit dem Trevelyan-Instrumente und an die Entstehung von Tönen in erhitzten Glasröhren. Ich habe selbst schon vor längerer Zeit ein eigenthümliches Verfahren, Töne durch Wärme zu erzeugen,

angegeben ¹⁾ auf welches ich hier zurückkommen muß, weil der dadurch erzeugte Ton zu dem Tone der chemischen Harmonika in naher Beziehung steht. Diese Beobachtung war folgende. Wenn man durch eine Glasröhre, welche an dem einen Ende kugelförmig erweitert ist und über der Erweiterung in eine ziemlich enge und offene Spitze ausläuft (Fig. 3 Taf. I a), stark bläst, nachdem man die Glaskugel zuvor bis zum Glühen erhitzt hat, so entsteht ein eigenthümlicher summender und schwirrender Ton, der sich in Beziehung auf seine Höhe ändert und nur so lange anspricht, als die Glaskugel heiß ist. Dieser durch den aus der Spitze der Röhre dringenden heißen Luftstrom erzeugte Ton hat sehr große Aehnlichkeit mit dem Tone, welchen die Flamme des mit Luft gemengten Wasserstoffgases erzeugt, ohne daß eine Klangröhre über sie gehalten wird. Weil die heiße Glaskugel von dem durch sie getriebenen kalten Luftstrome immer sehr bald abgekühlt wird, so sind die Experimente bei dieser Einrichtung des Apparats von kurzer Dauer und sehr zeitraubend, weil man die Glaskugel immer wieder über einer Lampe erhitzen muß. Ich habe daher, um die Kugeln dieser Röhren während der Versuche erhitzen zu können, kleine ringförmige Rinnen oder Schalen (Fig. 6 Taf. I b) von unten über die Röhren geschoben, welche durch eine Federung an der erforderlichen Stelle festgehalten wurden und tief genug waren, um den zur Heizung des Apparats erforderlichen Spiritus aufzunehmen. Die auf diese Weise eingerichteten Apparate wurden nicht mit dem Munde angeblasen, sondern mit Korken auf das Windrohr des Blasetisches, oder auf den mit dem Manometer versehenen Luftbehälter gesetzt. Bei dieser Einrichtung des Apparats läßt sich dieser Versuch sehr bequem anstellen. Man gießt zuerst Spiritus in die unterhalb der kugelförmigen Erweiterung befindliche Blechschale, zündet den-

1) Am Schluß meiner Abhandlung über die Schallschwingungen der Luft in erhitzten Glasröhren und in gedeckten Pfeifen von ungleicher Weite; Poggendorff's Ann. Bd. LXXI, S. 33.

selben an und treibt erst, wenn die Kugel hinreichend erhitzt ist, mit dem Blaseballe einen Luftstrom durch die Röhre. Die Spiritusflamme erhält lange Zeit die Hitze, welche zum Gelingen des Versuchs erforderlich ist. Zum Hervorrufen des Tons ist ein Luftdruck von etwa 10 bis 12^{cm} Wasserrhöhe im Manometer erforderlich, wenn die Verhältnisse des angewendeten Röhrenapparats zweckmäßig sind. Die Apparate, mit welchen der Versuch sicher gelang, waren im Ganzen 17 bis 30^{cm} lang. Die Röhren waren im Lichten 5 bis 8^{mm} weit und hatten an der Spitze eine Oeffnung von ungefähr 1,5^{mm}. Die kugelförmigen oder birnförmigen Erweiterungen unter der 2,5 bis 4,5^{cm} langen Spitze hatten von Außen gemessen einen Durchmesser von 1,6 bis 2,3^{cm}. Es bewährte sich als zweckmäßig, die Röhren unterhalb der Kugel etwas zu verengen.

Die Ursache dieser Tonerzeugung ist ohne Zweifel die hohe Temperatur, welche der Luft vor ihrem Ausströmen aus der Spitze in der heißen Kugel mitgetheilt wird, und der tönende Körper ist jedenfalls die in dem Röhrenapparate enthaltene Luftsäule, welche trotz der ungleichen Weite der Röhre Längenschwingungen macht, so daß der heiße Luftstrom oscillirend aus der Spitze tritt. Durch seine oscillirenden Stöße versetzt dieser Luftstrom auch in der That die Luftsäulen in geeigneten Klangröhren, die man über die geheizten Röhrenapparate hält, in tönende Schwingungen; denn der schwache und unsichere Ton wird dadurch verstärkt und in Beziehung auf die Höhe weniger schwankend. Die Anwendung der Klangröhren begünstigt auch hier die Entstehung der Oscillationen der ausströmenden Luftsäule; denn mit Klangröhren entsteht der Ton schon bei einer weniger hohen Temperatur und einem geringeren Luftdruck, wodurch man den selbstständigen, d. h. ohne Klangrohr eintretenden Ton, noch nicht erhält. Die Töne, welche man auf die angegebene Weise durch den heißen Luftstrom in Klangröhren erzeugt, sind aber immer matt und schwach. Dagegen werden sie kräftig und fast polternd, wenn die Spiritusflamme, womit man den Apparat heizt, in Schwin-

gungen geräth. Dieß geschieht, wenn man verhältnißmäfsig enge Klangröhren von 3 bis 4^{ten} Weite und 55 bis 120^{ten} Länge über die geheizten Röhrenapparate hält. Man erhält bei dieser Einrichtung mit längeren Klangröhren auch Flageolettöne.

Es ist nicht zu zweifeln, dafs auch andere heifse Gase und heifse Dämpfe ein ähnliches Verhalten zeigen werden; ich habe mich wenigstens überzeugt, dafs heifser Wasserdampf, welcher durch die beschriebenen Röhrenapparate getrieben wird, ebenfalls Töne erzeugt, welche durch darüber gehaltene Klangröhren verstärkt werden.

Zum Schlusse mufs ich noch eine Erscheinung erwähnen, welche äufserlich mit der Tonerregung bei der chemischen Harmonika Aehnlichkeit hat. Dieselbe beruht darauf, dafs eine Flamme, z. B. eine Spiritusflamme, in Folge des Zuges, welchen ein durch sie hindurch getriebener Luftstrom erregt, in einem geeigneten Rohre in Schwingung geräth und den der Klangröhre zukommenden Ton erzeugt. Ich traf zu dem leicht anzustellenden Versuch folgende Einrichtung. Ein etwa 48^{ten} langes und 4^{mm} im Lichten weites Glasrohr wurde auf das Windrohr des Blasethisches gesetzt und am oberen Ende mit einer ringförmigen Spiritusschale, wie ich sie zur Heizung der oben beschriebenen Röhren gebraucht habe, versehen. Ein die Flamme durchdringender Luftstrom hat auf die Bewegung derselben keinen merklichen Einflufs; hält man aber über dieselbe Röhren von 3 bis 4^{ten} Weite und von 55 bis 100^{ten} Länge, so geräth sie in eine unruhige, flackernde Bewegung, aus welcher sich regelmäfsige Oscillationen entwickeln, die den Ton erzeugen. Die Höhe des erzeugten Tons hängt von der Länge der angewendeten Klangröhre ab.

Um dieser Abhandlung nicht eine zu grofse Ausdehnung zu geben, mufs ich mich für jetzt auf diese Mittheilungen beschränken. Es wird sich hoffentlich Zeit und Gelegenheit finden, einzelne nur leicht berührte Punkte einer ausführlicheren Betrachtung zu unterziehen.

III. Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren; von W. Heintz.

(Schluß von S. 345.)

Einwirkung des Natronhydrats auf Monochloressigsäure (Bildung der Oxacetsäure (Glycolsäure) und der Paraäpfelsäure).

Die analoge Bildungsweise der beschriebenen neuen Säuren, und derjenigen Säure, welche bei Einwirkung von Wasser auf monochloressigsäure Salze entsteht, liefs vermuthen, dafs sie alle Glieder einer homologen Reihe seyn, daher auch analoge Eigenschaften besitzen möchten. Dann mufs auch die letztere eine flüchtige Säure seyn. In diesem Falle war es, wenn nicht gewifs, so doch wenigstens äufserst wahrscheinlich, dafs sie mit der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll entstehenden Glycolsäure, mit der sie gleiche Zusammensetzung besitzt, nicht identisch ist, in welchem Falle ihr der Name *Oxacetsäure*, den ich vorläufig für die aus der Monochloressigsäure gebildete Säure von der Formel $C^4H^4O^6$ anwenden will, zukommen würde.

Die Eigenschaften, welche der eigentlichen Glycolsäure angehören, sind nach Socoloff und Strecker¹⁾ folgende: Sie ist eine etwas dickliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und giebt mit keinem Metallsalz einen Niederschlag. Wird die Lösung der Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt und ein Ueberschufs von Ammoniak hinzugefügt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag. Später ist von Desaignes²⁾ angegeben worden, dafs die Glycolsäure, wenn man sie hinlänglich lange über Schwefelsäure im Vacuum stehen läfst, krystallisirt, und zwar besitzt diese Eigen-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 38.*

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 339.*

schaft nicht nur die aus dem Leinzucker, sondern auch die aus der Tartronsäure (einem Zersetzungsproduct der Nitroweinsäure in wässriger Lösung) durch Hitze gewonnene Säure, deren Identität mit jener Dessaignes nachgewiesen hat. Auch dafs die bei Bereitung des Knallquecksilbers von Cloëz ¹⁾ als Nebenproduct gewonnene Säure nicht blofs gleich zusammengesetzt, sondern auch identisch mit der Glycolsäure ist, scheint keinem Zweifel unterworfen, seitdem Debus ²⁾ die Bildung letzterer Säure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol beobachtet hat. Ob die aus dem Alkohol erzeugte Glycolsäure auch kristallisirbar ist, ist noch nicht dargethan worden. Nach Kekulé ³⁾ besitzt aber die aus der Monochloressigsäure gewonnene Säure diese Eigenschaft ebenfalls.

Hiernach ist nirgends die Destillirbarkeit der Glycolsäure erwähnt. Freilich wird andererseits auch nirgends behauptet, sie sey nicht destillirbar. Doch sollte man glauben, dafs bei der Art der Versuche, welche mit derselben angestellt worden sind, ihre Flüchtigkeit unmöglich verborgen geblieben seyn könnte, wenn sie wirklich destillirbar wäre. Fände sich also, dafs die Oxacetsäure flüchtig ist, so dürfte ziemlich sicher geschlossen werden, dafs sie ebenso wenig mit der Glycolsäure, wie die Methoxacetsäure mit der Milchsäure identisch sey.

Um das Verhalten der Oxacetsäure bei erhöhter Temperatur zu studiren, löste ich zunächst 16,5 Grm. Monochloressigsäure in Wasser auf und fügte eine Lösung von 9,25 Grm. geglühten kohlensauren Natrons in Wasser hinzu. Die Mischung reagirte, als sie bei gelinder Wärme von der freigewordenen Kohlensäure befreit worden war, vollkommen neutral.

Die so erhaltene Lösung wurde unter stetem Ersatz des verdunsteten Wassers 12 Stunden lang der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches erhalten wurde, bevor

1) *Compt. rend.* 34. 364. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 88, S. 282.*

2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 100, S. 1.*

3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 105, S. 289.*

noch die Temperatur der kochenden Flüssigkeit den Kochpunkt des Wassers wesentlich überstieg, reagirte stark sauer. Als die Destillation so lange fortgesetzt worden war, daß die kochende Flüssigkeit etwa die Temperatur von 102° C. besaß, wurde die Retorte in ein Bad kochender concentrirter Chlornatriumlösung gebracht und dadurch das Wasser möglichst entfernt. Dabei setzten sich ziemlich große Chlornatriumkrystalle ab, von denen die Säure durch eine Mischung von absolutem Alkohol und Aether befreit wurde. Die ätherische Lösung wurde nach Zusatz von Wasser durch Destillation im Wasserbade von dem Aether befreit, und von Neuem der Destillation über freiem Feuer zunächst so lange, als die Temperatur der kochenden Flüssigkeit nicht wesentlich über 100° C. gestiegen war, unterworfen.

Das so gewonnene wässrige Destillat, das wie zuerst, stark sauer reagirte, ward jenem ersten Destillate beigefügt, die Mischung mit Barythydrat schwach übersättigt, durch Kohlensäure von dem geringen Ueberschuß des letzteren befreit, und dann verdunstet. Der Rückstand wollte nicht gut krystallisiren. Er enthielt reichlich Chlor. Um das Salz davon zu befreien, löste ich es in wenig heißen Wassers, und mischte so viel heißen Alkohols hinzu, daß in der Hitze die Lösung eben noch klar blieb. Beim Erkalten entstanden aber Krystalle, welche dieselbe Form besaßen, wie die des oxacetsauren Baryts, der aus nicht destillirter Säure dargestellt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt worden war.

Als diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt und gepreßt worden waren, zeigte sich, daß sie noch etwas Chlorbaryum enthielten. Deshalb wurden sie nochmals in Wasser gelöst, durch Alkohol gefällt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Doch erst als diese Operation noch einmal wiederholt war, war alles Chlor aus dem Salze verschwunden. Die Analysen dieses nun reinen Salzes führten zu folgenden Zahlen:

1. 0,3064 Grm. desselben, die bei 110° nichts an Ge-

wicht verloren, hinterließen beim Glühen mit Anwendung der bekannten Vorsichtsmaßregeln 0,2098 Grm. kohlen-sauren Baryt, entsprechend 0,16294 Grm. oder 53,18 Proc. Baryt.

II. 0,2116 Grm. desselben lieferten 0,0943 Grm. Kohlen-säure, 0,0428 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben neben kohlen-saurem Baryt, dem kein kaustischer Baryt beigemischt war, der aber, weil ein Theil davon aus dem Schiffchen übergetreten war, nicht genau gewogen werden konnte, 0,0006 Grm. Kohle zurück. Die gefundenen Zahlen entsprechen 0,02632 Grm. Kohle, d. h. 12,44 Proc., zu denen noch 4,17 Proc. Kohle, die mit den 53,18 Proc. Baryt verbunden geblieben waren, kommen, im Ganzen also 16,61 Proc. Kohlenstoff und 0,00475 Grm. oder 2,24 Proc. Wasserstoff.

	gefunden.	berechnet.	
Kohlenstoff	16,61	16,73	4 C
Wasserstoff	2,24	2,09	3 H
Sauerstoff	27,97	27,87	5 O
Baryterde	53,18	53,31	1 Ba O.
	100	100.	

Das Salz ist also oxacetsaurer Baryt, und die Oxacetsäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Der Theil der Oxacetsäure, welcher in der Retorte zurückblieb, als der Kochpunkt der Flüssigkeit auf 110° C. gestiegen war, wurde der ferneren Destillation unterworfen. Dabei stieg der Kochpunkt stetig, bis selbst über 280° C. Gegen das Ende der Destillation entwickelten sich dabei nach gebranntem Zucker riechende Dämpfe. Das Destillat war braun, mischte sich mit Wasser zu einer nur wenig trüben Flüssigkeit. Diese wurde filtrirt, mit Barythydrat schwach übersättigt, durch Kohlensäure von überschüssigem Barythydrat befreit und durch Verdunsten zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle waren denen vollkommen gleich, die in ähnlicher Weise aus der mit den Wasserdämpfen destillirten, so wie aus der nicht

destillirten Oxacetsäure erhalten wurden. Sie wurden auf ähnliche Weise, wie jene, vom Chlorbaryum befreit.

Die Analyse der reinen Krystalle führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,255 Grm. des Salzes verloren bei 110° — 120° C. nichts an Gewicht und hinterließen geglüht 0,1746 Grm., enthielten also 0,1356 Grm. oder 53,18 Proc. Baryt.

II. 0,2255 Grm. desselben lieferten 0,1012 Grm. Kohlensäure und 0,0436 Grm. Wasser, entsprechend 0,0276 Grm. Kohlenstoff und 0,00484 Grm. Wasserstoff. Im Schiffchen blieben neben kohlensaurem Baryt 0,0008 Grm. Kohle. Der kohlensaure Baryt konnte nicht bestimmt werden, weil das Salz in der Hitze stark aufquoll und aus dem Schiffchen herausgestiegen war. Hiernach enthielt das Salz 16,76 Proc. Kohlenstoff und 2,15 Proc. Wasserstoff.

Aus diesen Zahlen folgt folgende Zusammensetzung des Salzes:

	gefunden.	berechnet.	
Kohlenstoff	16,76	16,73	4 C
Wasserstoff	2,15	2,09	3 H
Sauerstoff	27,91	27,87	5 O
Baryterde	53,18	53,31	1 Ba O
	100	100.	

Hiernach wird die bei höherer Temperatur destillirte Säure bei Sättigung mit Baryterde wieder in oxacetsaure Baryterde übergeführt. Es ist aber noch nicht bewiesen, daß sie unzersetzt flüchtig ist. Denn das Destillat konnte das Anhydrid der Oxacetsäure enthalten, das durch Wasser wieder in das Hydrat verwandelt seyn konnte.

Dafür spricht, daß bei der Destillation der Säure die Temperatur stetig stieg und zwar weit über den Kochpunkt der Meth- und Aethoxacetsäure. Allein wenn man überlegt, daß bei der Destillation der Lösung des monochlor-essigsäuren Natrons stets neben der Oxacetsäure auch Salzsäure überging, daß also die gebildete schwer flüchtige Oxacetsäure einen Theil des Chlornatriums zersetzte, wobei sich Chlorwasserstoffsäure und oxacetsaures Natron bil-

den mußte, das den Kochpunkt der Oxacetsäure erhöhen konnte, so blieb es immer noch zweifelhaft, ob dieß *reine* Oxacetsäurehydrat nicht doch einen constanten Kochpunkt besitzt, und unzersetzt destillirbar ist.

Um hierüber ganz ins Klare zu kommen, beschloß ich die Oxacetsäure in größerer Menge und in ganz reinem Zustande darzustellen. Den Vorgang bei dieser Neudarstellung beschreibe ich ausführlich, weil ich bei Gelegenheit derselben noch eine neue mit der Aepfelsäure isomere, daher wohl am besten *Paraäpfelsäure* zu nennende Säure entdeckt habe. Die mit dieser Säure angestellten Versuche werde ich zuerst beschreiben und dann erst zu denen übergehen, welche ich ausgeführt habe, um über die Destillirbarkeit des Oxacetsäurehydrates Gewißheit zu erlangen, aus welcher sich übrigens ergibt, daß es in der That meist ohne Zersetzung flüchtig ist, wenn es für sich der Destillation unterworfen wird.

Eine größere Menge (etwa 90 Grm.) Monochloressigsäure löste ich in Wasser, kochte die Lösung, nachdem ein Ueberschuß an kaustischem Natron hinzugefügt worden war, anhaltend und dampfte sie endlich bis nahe zur Trockne ein. Aus der Lösung des Rückstandes in Wasser, die mit Salzsäure genauer neutralisirt worden war, wurde nun durch allmähliches Verdunsten das herauskrystallisirende Chlor-natrium entfernt. Durch Alkohol es vollkommener abzuscheiden gelang nicht, weil der Alkohol auch das oxacetsaure Natron und zwar in Form eines Syrups fällte. Auch aus dem Rückstande der beim Eindampfen eines Gemisches der Lösung mit Zinkvitriollösung im Wasserbade zurückblieb, gelang es nicht mittelst Alkohol das oxacetsaure Zinkoxyd zu extrahiren. Das glycolsaure Zinkoxyd ist ebenfalls in Alkohol nicht löslich. Darum wurde der 120 Grm. wiegende trockne Rückstand, der beim Verdunsten der Lösung zurückblieb, mit 120 Grm. vorher mit etwas Wasser versetzten Schwefelsäurehydrats gemischt, und nun absoluter Alkohol hinzugefügt. Ungelöst blieb schwefelsaures Natron. Ein Versuch eine Probe des Filtrats nach Zusatz

von Wasser mit Bleioxyd zu verdunsten, und aus dem Rückstande das oxacetsaure Bleioxyd auszuziehen, führte zu keinem günstigen Resultat. Kochendes Wasser nahm nur Spuren von Bleiverbindungen auf, während das darin nicht lösliche reichlich organische Substanz enthielt.

Deshalb wurde die ganze Menge des alkoholischen Filtrats mit Barytwasser schwach übersättigt, und durch die Mischung Kohlensäure geleitet. Nach Entfernung der überschüssigen Kohlensäure wurde filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen, was jedoch selbst mit vielem Wasser nicht vollkommen gelang. Das Filtrat enthielt stets noch Baryt und schwärzte sich in der Hitze. Auch enthielt der Rückstand auf dem Filtrum noch merkliche Mengen organischer Substanz.

Offenbar war neben einem leicht in Wasser löslichen Barytsalz noch ein darin schwerlösliches entstanden. Um dieses möglichst von jenem zu trennen, dampfte ich die wässerige Lösung des Barytsalzes zur Trockne ein, und extrahirte was zurückblieb mit möglichst wenig kaltem Wasser, wobei ich eine Lösung erhielt, auf die ich später zurückkommen werde. Der hierbei bleibende Rückstand wurde mit etwas Wasser gewaschen, mit dem zuerst erhaltenen, der noch kohlensauen und schwefelsauen Baryt enthielt vereinigt und mit einer Mischung von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gekocht. Die von dem nun nur noch sehr geringe Spuren organischer Substanz enthaltenden unlöslichen Rückstände abfiltrirte Flüssigkeit war braun gefärbt, und hinterließ beim Verdunsten im Wasserbade ein krystallinisches Salz, das stark sauer reagirte, nicht ganz leicht löslich in Wasser war, und beim Erkalten der heißen concentrirten Lösung in ziemlich großen prismatischen Krystallen anschofs. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren dieses Salzes und Reinigung mittelst Theerkohle gelang es, die färbende Substanz ganz zu entfernen. Die Eigenschaften dieser Krystalle, so wie der Barytverbindung, aus welcher sie erhalten waren, liefsen mich vermuthen, ich möchte es mit saurem oxalsaurem Ammoniak zu thun haben. Allein

die Lösung desselben gab, mit schwefelsaurer Kalkerdelösung versetzt, selbst auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag. Oxalsäure war also nicht darin vorhanden.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,2098 Grm. desselben, das bei 110° getrocknet worden war, wobei es nichts an Gewicht verlor, mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,2474 Grm. Kohlensäure und 0,1128 Grm. Wasser, entsprechend 0,06747 Grm. oder 32,16 Proc. Kohlenstoff und 0,01253 Grm. oder 5,97 Proc. Wasserstoff.

II. Aus 0,2326 Grm. erhielt ich 0,2737 Grm. Kohlensäure und 0,1262 Grm. Wasser. Sie enthielten also 0,0746 Grm. oder 32,08 Proc. Kohlenstoff und 0,01402 Grm. oder 6,03 Proc. Wasserstoff.

III. 0,1735 Grm. der Substanz wurden in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, dann Platinchlorid und endlich Alkohol und Aether hinzugesetzt. Der Niederschlag wurde filtrirt, mit Aether-Alkohol gewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht. Es blieben 0,1129 Grm. Platin zurück, entsprechend 0,01601 Grm. oder 9,23 Proc. Stickstoff.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des Salzes:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	32,16	32,08	31,79	8 C
Wasserstoff	5,97	6,03	5,96	9 H
Stickstoff	9,23	9,23	9,27	1 N
Sauerstoff	52,64	52,66	52,98	10 O
	100	100	100	

Zwar ist die gefundene Menge des Kohlenstoffs gegen die Rechnung nach der empirischen Formel $C^8H^9NO^{10}$ um 0,4 Proc. zu hoch. Allein der Wasserstoff und Stickstoff stimmen genau damit überein, und es ist mir nicht unwahrscheinlich, daß sich eine kleine Menge einer Oxydationsstufe des Stickstoffs bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom gebildet hatte, die der Reduction durch das vorgelegte Kupfer entgangen und von der Kalilösung absorbirt worden war.

Die empirische Formel des reinen Säurehydrats ist also $C^8 H^6 O^{10}$.

Um mich von der Richtigkeit dieser Formel zu überzeugen, stellte ich das Barytsalz dadurch dar, daß ich das saure Ammoniak Salz in wässeriger Lösung mit Ammoniak neutralisirte, so aber, daß die Lösung noch schwach sauer reagirte, worauf ich sie kalt durch Chlorbaryum präcipitirte. Der weißse, unter dem Mikroskop prismatisch krystallinisch erscheinende Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2035 Grm. dieses Barytsalzes verloren bei $110^{\circ} C$. 0,0195 Grm. an Gewicht, entsprechend 9,58 Proc. Wasser. Beim Glühen hinterblieben 0,1346 Grm. kohlensaurer Baryt. 0,1840 Grm. des trocknen Salzes enthielten also 0,1045 Grm. Baryt, entsprechend 56,79 Proc.

II. 0,2906 Grm. desselben gaben bei 110° 0,0273 Grm. Wasser, entsprechend 9,39 Proc.

III. 0,2611 Grm. der trockenen Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1276 Grm. Kohlensäure 0,0368 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1899 Grm. kohlensaurer Baryt und 0,0002 Grm. Kohle. Hiernach enthielt die Substanz 0,04636 Grm. oder 17,78 Proc. Kohlenstoff, 0,00409 Grm. oder 1,57 Proc. Wasserstoff und 0,1475 Grm. oder 56,49 Proc. Baryterde.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des trocknen Salzes:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	17,78	17,84	8 C
Wasserstoff	—	1,57	1,49	4 H
Sauerstoff	—	24,16	23,79	8 O
Baryterde	56,79	56,49	56,88	2 Ba O
		100	100	

In dem krystallisirten lufttrocknen Salze fanden sich drei Aequivalente Wasser. Gefunden wurde 9,58 bis 9,39 Proc. Die Rechnung nach der Formel $C^8 H^6 Ba^2 O^{10} + 3 H_2 O$ verlangt 9,12 Proc. Wasser.

Mich mit dieser Analyse noch nicht begnügend stellte ich aus dem Rest des schwerlöslichen Ammoniaksalzes, der mir noch zu Gebote stand, das Barytsalz ebenso nur mit dem einzigen Unterschiede noch einmal dar, daß ich die Fällung in der Kochhitze vornahm. Jetzt bildete sich der Niederschlag erst allmählich. Es entstanden deshalb auch deutlich ausgebildete Krystalle, die aber immer nur noch durch das Mikroskop erkennbar waren. Sie erschienen unter demselben als flache Prismen, die mit einem Winkel von 107 bis 108° zugespitzt waren.

Die Analyse dieser Krystalle führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,3297 Grm. verloren bei 110° C. nichts an Gewicht, und lieferten bei der Verbrennung 0,1389 Grm. Kohlensäure, 0,0641 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0025 Grm. Kohle und 0,2239 Grm. kohlensaure Baryterde. Hiernach besteht dieses Salz aus 0,05402 Grm. oder 16,39 Proc. Kohlenstoff, 0,00712 Grm. oder 2,16 Proc. Wasserstoff und 0,17389 Grm. oder 52,74 Proc. Baryterde.

II. 0,3213 Grm. wurden selbst bis 150° erhitzt, ohne daß sie merklich an Gewicht abnahmen. Bei der Verbrennung lieferten sie 0,1422 Grm. Kohlensäure, 0,0618 Grm. Wasser, 0,0006 Grm. Kohle und 0,2199 Grm. kohlensaurer Baryt blieben im Schiffchen. Hiernach besteht das Salz aus 0,05278 Grm. oder 16,43 Proc. Kohlenstoff, 0,00687 Grm. oder 2,14 Proc. Wasserstoff und 0,17079 Grm. oder 53,15 Proc. Baryterde.

Die Resultate dieser Analysen sind folgende:

	I	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	16,39	16,43	16,73	8 C
Wasserstoff	2,16	2,14	2,09	6 H
Sauerstoff	28,71	28,28	27,87	10 O
Baryterde	52,74	53,15	53,31	2 Ba O
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	

Man sieht, daß dieses heiß gefällte Salz eine andere Zusammensetzung besitzt, als das zuerst dargestellte. Es ist dem oxacetsauren Baryt gleich zusammengesetzt, unterscheidet sich aber davon durch seine Schwerlöslichkeit in

Wasser. Um ganz sicher zu gehen, wurde ein fernerer Versuch, aus dem Reste des Salzes (0,7195 Grm.) durch Wärme Wasser auszutreiben angestellt, aber ebenfalls ohne Erfolg. Das Gewicht desselben blieb selbst bei 140° fast unverändert.

0,2862 Grm. dieses bei 140° C. getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1959 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,1522 Grm. oder 53,18 Proc. Baryt, eine Menge, die mit der bei der zweiten Elementaranalyse gefundenen vollkommen übereinstimmt.

Um nun zu versuchen, ob wirklich, wie ich vermuthete, durch Einwirkung der Kochhitze die Bildung dieses Salzes bedingt sey, mußte ich, da mir von dem Ammoniaksalz nichts mehr zu Gebote stand, den Rest des Barytsalzes in dieses zurückverwandeln. Ich kochte es deshalb mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak, filtrirte und dampfte die Lösung soweit ein, bis sie schwach sauer reagirte. Zu der erkalteten Lösung setzte ich nun Chlorbaryumlösung, filtrirte den sich nach einiger Zeit bildenden Niederschlag ab, wusch ihn aus, presste und trocknete ihn an der Luft.

0,3328 Grm. des so gewonnenen Salzes, das so lange an der Luft gelegen hatte, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm, wurden bei einer zuletzt bis 140° C. gesteigerten Temperatur getrocknet, wobei sie 0,0069 Grm. an Gewicht verloren, d. h. 2,07 Proc. Beim Glühen der restirenden 0,3269 Grm. trockner Substanz blieben 0,226 Grm. kohlensaure Baryterde zurück, entsprechend 0,1752 Grm. oder 53,76 Proc. Baryterde.

Man sieht hieraus, dafs in der That ein Theil wenigstens des nun gewonnenen Barytsalzes wieder in die bei 110° bis 140° C. 3 Atome Krystallwasser abgebende Verbindung übergegangen war. In der That muß, wenn man annimmt, dafs das untersuchte Salz ein Gemisch beider Barytsalze wäre und so viel des zuletzt erwähnten enthielte, dafs dadurch der in der Wärme beobachtete Gewichtsverlust von 2,07 Proc. erklärt wird, das getrocknete Salz 54,04 Proc. Baryterde enthalten. Die geringe Differenz von 0,28 Proc.

ist abgesehen von dem unvermeidlichen Versuchsfehler auch dadurch erklärlich, daß das lufttrockne Salz ohne Zweifel noch hygroskopische Feuchtigkeit enthielt.

Wahrscheinlich hätte ich bei diesem Versuche das drei Atome Wasser enthaltende Salz rein erhalten, wenn ich vor der Fällung des Barytsalzes das saure Ammoniumsalz im festen Zustande dargestellt hätte.

Leider mußte ich hiermit die Versuche mit dieser Substanz vorläufig abbrechen, weil die Gesamtmenge des mir zu Gebote stehenden Materials durch die Versuche consumirt war. Sie ergeben bis jetzt nur mit Sicherheit, daß bei der Einwirkung von überschüssiger Natronlösung auf Monochloressigsäure neben Oxacetsäure noch eine kleine Menge einer anderen Säure entsteht, die mit Baryt ein äußerst schwer lösliches neutrales und mit Ammoniak ein ebenfalls ziemlich schwer lösliches saures Salz bildet. Die Zusammensetzung des letzteren ist die des sauren äpfelsauren Ammoniaks $C^8 H^5 (NH^+) O^{10}$, von dem es sich aber durch seine viel geringere Löslichkeit unterscheidet. Während nämlich nach Pasteur ¹⁾ 100 Theile Wasser bei 15°, 73,15 Th. sauren äpfelsauren Ammoniaks lösen, nehmen 100 Th. Wasser von dem sauren Ammoniumsalz der neuen Säure bei 16° C. 3,08 bis 3,44 Theile auf. Die Versuche ergeben 1) in 4,441 Grm. der Lösung 0,1326 Grm.; 2) in 5,8117 Grm. 0,1933 Grm.; 3) in 4,1569 Grm. 0,1354 Grm. des trocknen Salzes. Bei dem Versuch 1) und 3) war kaltes Wasser anhaltend mit dem gepulverten Salz geschüttelt worden, bei dem Versuch 2) dagegen hatte man das Salz in Wasser heiß gelöst und den Ueberschuß desselben durch Erkaltung sich ausscheiden lassen.

Die Krystalle des Salzes sind so groß, daß ich hoffe, ihre Form genau bestimmen zu können, wenn mir erst mehr dieses Körpers zu Gebote stehen wird. Sie erscheinen als rhombische Prismen mit so starker Abstumpfung der scharfen Seitenkanten, daß sie ein fast tafelartiges Ansehen bekommen. Als Endigung haben sie eine schiefe End-

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 82, S. 331*.

fläche, die unter einem Winkel von etwa 120° auf die stumpfe Seitenkante gerade aufgesetzt erscheint.

Auch die Eigenschaften des Barytsalzes der neuen Säure weichen von denen des äpfelsauren Baryts sehr ab. Während dieses in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist, durch Kochen wasserfrei wird, und sich, da es als solches unlöslich ist, niederschlägt, ist das Barytsalz der neuen Säure, selbst wenn es noch Krystallwasser enthält, sehr schwer löslich. In kochendem Wasser löst es sich etwas mehr auf, und scheidet sich beim Erkalten der kochenden Lösung in leinen Krystallen aus. Worauf es beruht, dafs das kalt gefällte Salz drei Atome Wasser enthält, die bei 110° leicht entweichen, während das in der Hitze gefällte nur 2 Atome selbst bei 150° C. nicht austreibbares Wasser aufnimmt, dies hoffe ich bald zu ermitteln, sobald mir neues Material zu Gebote steht. Der zuletzt erwähnte Versuch mit diesem Salz scheint darauf hinzudeuten, dafs in dem heifs gefällten Barytsalz eine andere um 2 Atome Wasserstoff und Sauerstoff reichere Säure vorhanden ist.

Wegen der gleichen Zusammensetzung der neuen Säure mit der Aepfelsäure dürfte der Name *Paraäpfelsäure* für sie der passendste seyn.

Die Paraäpfelsäure kann bei der Darstellung der Oxacetsäure namentlich auf zwei Weisen entstanden seyn; entweder dadurch, dafs zwei Atome Oxacetsäure, vielleicht unter der Einwirkung des Alkalis, zwei Atome Wasser abgegeben haben $[2(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6) = \text{C}^8\text{H}^6\text{O}^{10} + 2\text{HO}]$, oder dadurch, dafs eine gewisse Menge des gebildeten oxacetsauren Natrons auf noch unzersetzte Monochloressigsäure gewirkt hat, wobei ein Atom Chlornatrium und Paraäpfelsäure entstehen kann, nach der Gleichung $\text{C}^2\text{H}^3\text{NaO}^6 + \text{C}^4\text{H}^3\text{ClO}^4 = \text{ClNa} + \text{C}^8\text{H}^6\text{O}^{10}$. Da mir letztere Bildungsweise der Paraäpfelsäure wahrscheinlicher erscheint, so bin ich im Begriff, die Einwirkung der oxacetsauren Salze auf Monochloressigsäure näher zu studiren. Die Resultate dieser Untersuchung hoffe ich bald veröffentlichen zu können.

Ich kehre nun zu der Lösung des oxacetsauren Baryts,

zurück, welche von dem nicht in Wasser löslichen para-
äpfelsauren Baryt abfiltrirt worden war.

Diese Lösung wurde nochmals zur Trockne gebracht. Bei Lösung des Rückstandes in Wasser blieb noch eine Spur eines nicht löslichen Körpers. Nach der Filtration wurde die Flüssigkeit nochmals bis zu einem geringen Volumen verdunstet, und noch heiß mit etwas Alkohol versetzt. Beim Erkalten zeigte sich eine geringe flockige Trübung, die nochmals durch Filtration entfernt wurde. Bei Zusatz von noch mehr heißen Alkohols zu dem heißen Filtrat trübte sich die Flüssigkeit sehr stark, und ein syrupartiger Bodensatz schied sich aus. Als aber noch etwas heißes Wasser hinzugesetzt wurde, so daß sich die Flüssigkeit in der Wärme wieder klärte, so setzten sich beim Erkalten kleine keilförmige Krystalle ab, die denen der aus der destillirten Oxacetsäure erhaltenen vollkommen gleichen. Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen.

0,5352 Grm. des Salzes, welche bei 120° C. nicht an Gewicht verloren hatten, lieferten bei der Elementaranalyse 0,2356 Grm. Kohlensäure und 0,1078 Grm. Wasser. Der kohlensaure Baryt konnte im Schiffchen nicht gewogen werden, weil sich das Salz beim Erhitzen so stark aufblähte, daß es weit über dasselbe hinübersteigt. Er wurde aber möglichst aus dem Rohr gebracht, um die Menge der darin rückständigen Kohle zu bestimmen. Es fanden sich darin noch 0,0019 Grm. Kohle.

0,4404 Grm. desselben hinterließen im Platintiegel geglüht 0,3014 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,2342 Grm. oder 53,15 Proc. Baryt. Hiernach läßt sich nun der Kohlenstoffgehalt des Salzes berechnen. Er beträgt 16,53 Proc., der Wasserstoffgehalt 2,24 Proc.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	16,53	16,73	4 C
Wasserstoff	2,24	2,09	3 H
Sauerstoff	28,05	27,87	5 O
Baryterde	53,18	53,31	1 Ba O
	100	100	

31 *

Um nun aus diesem Salze die reine Oxacetsäure zu gewinnen, löste ich es in Wasser, setzte so viel Schwefelsäure hinzu, daß eine kleine Menge desselben noch unzersetzt blieb, und dampfte die Mischung im Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand versetzte ich mit einigen Tropfen absoluten Alkohols, worin sich die Oxacetsäure leicht löste, worauf Aether hinzugesetzt wurde. Die ätherische Lösung liefs ich an der Luft verdunsten, worauf die rückständige syrupartige Flüssigkeit im Vacuum neben Schwefelsäure der gänzlichen Austrocknung überlassen wurde. Dabei gestand sie endlich zu einer farblosen krystallinischen Masse. Die Oxacetsäure ist also, wie die Glycolsäure, wenn sie möglichst von Wasser befreit ist, fest, sie zerfließt, so wie sie an feuchte Luft gebracht wird.

Von dieser festen Oxacetsäure brachte ich etwas in ein Platinschiffchen und mit diesem sofort in ein durch ein Luftbad bis 210° C. erhitztes Glasrohr, durch welches ein langsamer Strom trockner Kohlensäure geleitet wurde. In dem kälteren Ende desselben setzten sich sofort Flüssigkeitströpfchen ab, die sauer reagirten und schmeckten, aber beim Erkalten nicht fest wurden. Nachdem diese Erhitzung mehrere Stunden gedauert hatte, und nicht mehr merkliche Mengen eines Destillats sichtbar waren, wurde der Prozeß unterbrochen. Das Schiffchen enthielt eine feste unkrystallinische, gummiartige, etwas geschwärzte Substanz, während in der Umgebung desselben an den Glaswänden sich ein dünner, blunig krystallinischer Ueberzug zeigte. Das Rohr liefs ich an der Luft liegen, wobei die feste Substanz nicht merklich Wasser anzog, das Schiffchen aber brachte ich in ein neues Rohr, worin ich es ebenfalls im Kohlensäurestrom längere Zeit bis $250 - 280^{\circ}$ C. erhitzte. Dabei destillirte eine an kühleren Stellen erstarrende gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche nach dem Erkalten des Rohrs fast ihrer ganzen Masse nach fest wurde. Dieser Körper bildet grofse blättrige Krystalle, die sich in kaltem Wasser nicht gerade schnell, aber doch in ziemlicher Menge lösen. Alkohol dagegen so wie Aether lösten sich noch viel langsamer, und

endlich bleibt stets ein kleiner darin nicht löslicher Rückstand. Durch Kochen wird die Lösung des in diesen Flüssigkeiten löslichen Theils beschleunigt. Noch habe ich die Zusammensetzung dieses festen Körpers (wahrscheinlich Glycolid $C^4H^2O^4$) nicht ermittelt, was in Bälde geschehen soll.

In dem Schiffchen blieb eine bedeutende Menge kohli-ger Substanz zurück, die jedoch bei stärkerer Hitze noch ferner Destillationsproducte lieferte.

Aus den Resultaten dieses Versuchs geht hervor, daß die Oxacetsäure, die, wie ich früher nachgewiesen habe, mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, doch nicht, wenn kein Wasser zugegen ist, ohne Zersetzung destillirt werden kann, selbst wenn man die Erhitzung mit größter Vorsicht einleitet, und den Zutritt des Sauerstoffs dabei vollkommen vermeidet. Sie verhält sich in diesem Punkt der Milchsäure ganz analog.

Ein anderer Versuch den ich anstellte, um mich über die Identität oder Nichtidentität der Oxacetsäure und Glycolsäure zu unterrichten, war folgender:

Ich mischte eine Lösung von oxacetsaurem Baryt allmählich mit so viel einer Zinkvitriollösung, daß die von dem gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit weder mit Schwefelsäure, noch mit einem Barytsalz einen Niederschlag gab, und liefs durch Verdunsten krystallisiren. Das gewonnene oxacetsaure Zinksalz benutzte ich zu einer Wasser- und Zinkoxydbestimmung, so wie zu Versuchen, die Löslichkeit des Salzes im Wasser zu ermitteln.

0,2452 des lufttrocknen Salzes verloren bei $110^{\circ}C$. 0,0356 Grm. an Gewicht. Der Wassergehalt des Salzes betrug also 14,52 Proc. Beim Glühen hinterblieben 0,0786 Grm., d. h. 32,06 Proc. Zinkoxyd.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes folgende:

	gefunden	berechnet	
Oxacetsäure	53,42	53,38	$1 C^4 H^2 O^5$
Zinkoxyd	32,06	32,28	$1 Zn O$
Wasser	13,52	14,34	$2 H O$
	<u>100</u>	<u>100</u>	

Das Zinksalz der Oxacetsäure ist also ganz so zusammengesetzt, wie nach Socoloff und Strecker ¹⁾ das glycolsäure Zinkoxyd.

Auch die Eigenschaften, welche diese ihm beilegen, habe ich an dem oxacetsauren Zinkoxyd wiedergefunden. Es gleicht sehr dem milchsäuren Zinkoxyd, und bildet kleine, farblose, durchsichtige Säulen, welche sich sternförmig um verschiedene Punkte gruppieren. In Alkohol löst es sich nicht, in kaltem Wasser nur schwer, in heißem aber leicht. Socoloff und Strecker bestimmten die Löslichkeit des glycolsäuren Zinkoxyds in Wasser von 20° C., und fanden, daß 100 Theile der Lösung 2,94 Theile des wasserfreien Salzes enthalten, also 33 Theile Wasser einen Theil desselben aufnehmen.

4,5678 Grm. der heiß dargestellten Lösung, aus der bei 10°,2 möglichst viel des Salzes herauskrystallisirt war, hinterließen 0,1390 Grm. des wasserfreien Salzes, entsprechend 3,04 Proc. der Lösung.

3,3751 Grm. der durch häufiges Schütteln von kaltem Wasser mit fein gepulvertem oxacetsauren Zinkoxyd gewonnenen, nach 48 Stunden filtrirten Lösung von 9°,5 C. Temperatur hinterließen 0,0893 Grm. wasserfreien oxacetsäuren Zinkoxyds, entsprechend 2,65 Proc.

Nimmt man hiervon das Mittel, so findet man, daß in 100 Theilen der Lösung von etwa 10° C. 2,85 Theile des wasserfreien Salzes enthalten sind, daß es also bei dieser Temperatur 34,1 Theile Wasser zur Lösung bedarf. Nach Socoloff und Strecker braucht ein Theil des wasserfreien glycolsäuren Zinkoxyds bei 20° C. 33 Theile Wasser zur Lösung, nach meinen Versuchen ein Theil des wasserfreien oxacetsäuren Zinkoxyds bei 10° C. 34,1 Theile Wasser. Die Uebereinstimmung kann nicht vollkommener seyn.

Die Eigenschaften des Oxacetsäurehydrats stimmen mit denen des Glycolsäurehydrats so weit sie bekannt sind, ganz überein. Ich fand nur, daß jene in *absolutem* Aether nicht in jedem Verhältniß löslich ist. Zu den Versuchen

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 39⁴.

von Socoloff und Strecker mag wohl alkoholhaltiger Aether gedient haben. Ihre Salze geben mit keinem Metallsalze Niederschläge, ausser mit salpetersaurem Silberoxyd, wenn beide Lösungen concentrirt angewendet werden und mit basisch essigsaurem Bleioxyd, oder auch mit dem neutralen Bleisalz, wenn man zu der Mischung überschüssiges Ammoniak hinzusetzt. Die von mir dargestellten Salze der Oxacetsäure kommen, so weit ich sie bis jetzt untersucht habe, und so weit die Eigenschaften der entsprechenden glycolsauen Salze bekannt sind, mit diesen letzteren ebenfalls vollkommen überein. Die einzige Differenz, die ich gefunden habe, ist die, daß der oxacetsaure Baryt in der Hitze sich sofort aufbläht und zersetzt wird, während der glycolsaure Baryt nach Socoloff und Strecker vorher zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit schmilzt. Dieser Unterschied, der vielleicht in der verschiedenen Art der Anstellung des Versuchs begründet seyn kann, scheint mir nicht gewichtig genug, um bei im Uebrigen so vollkommener Uebereinstimmung des Hydrats und der Salze der beiden Säuren gegen die Identität derselben zu zeugen, und bestätigen also meine Versuche die Angabe von Kekulé vollkommen, daß die bei Zersetzung der Monochloressigsäure durch Alkalien erhaltene Säure mit der Glycolsäure identisch ist.

Eine andere Frage aber ist die, welcher homologen Reihe die Glycolsäure oder Oxacetsäure angehört, ob der der Milchsäure, oder der Methoxacetsäure, oder ob sie vielleicht das Anfangsglied beider Reihen ist. Meine Versuche über diesen Gegenstand sind noch nicht beendet. Der Umstand, daß die Oxacetsäure ganz auf analoge Weise gebildet wird, wie die Meth-, Aeth-, Am- etc. oxacetsäure spricht entschieden dafür, daß sie mit diesen Säuren eine homologe Reihe bildet. Dagegen spricht aber, daß sie im Hydratzustande nicht destillirbar ist. Der Milchsäure dagegen wird die Glycolsäure durch die Eigenschaften ihrer Salze namentlich des Kalk- und Zinksalzes so wie dadurch näher gestellt, als der Methoxacetsäure, daß sie eben so wenig wie

die Milchsäure als Hydrat unzersetzt destillirbar ist, wohl aber, wie diese sich etwas mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Es schien mir daher wichtig zu untersuchen, ob die Glycolsäure auch die Eigenschaft der Milchsäure besitzt, durch Erhitzen mit Benzoëssäure in eine Doppelsäure überzugehen. Dafs sie aus der aus dem Glycocoll darstellbaren Benzoglycolsäure durch Zersetzung entsteht, ist zwar nachgewiesen, nicht aber, dafs diese aus der Glycolsäure wieder erzeugt werden kann. Meine bisherigen Versuche verneinen das letztere. Vielleicht aber war die Temperatur (190°C.), bei welcher ich Benzoëssäure auf Glycolsäure einwirken liefs, nicht hoch genug, um die Bildung der Benzoglycolsäure zu bewerkstelligen. Ich behalte mir vor, die Resultate meiner Versuche über diesen Gegenstand, sobald sie vollendet sind, zu veröffentlichen.

Aus den Resultaten der vorstehenden Versuchsreihe folgt, dafs sich der Monochloressigsäure gegenüber, die eigentlichen Alkohole genau ebenso verhalten, wie das Wasser. Sie erzeugen mit ihr unter den Einflufs von Alkalien Verbindungen, die saure Eigenschaften haben, und sich an die Essigsäurereihe aufs Engste anschliessen, von der sie sich in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheiden, dafs sie zwei Atome Sauerstoff mehr enthalten. Ihre allgemeine Formel ist $\text{C}^n\text{H}^n\text{O}^6$. Ihre Bildungsweise kann durch die Gleichung $\text{C}^1(\text{H}^3\text{Cl})\text{O}^4 + \text{C}^n(\text{H}^{n+1}\text{Na})\text{O}^2 = \text{ClNa} + \text{C}^{n+1}\text{H}^{n+4}\text{O}^6$ ausgedrückt werden. Durch den Versuch ist zwar nur die Existenz von drei Säuren dieser Reihe dargethan worden. Indessen ist es keinem Zweifel unterworfen, dafs, wie der Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol demselben Zersetzungsprozefs auch die übrigen Alkohole dieser Reihe unterliegen müssen, und dafs demnach, so viel Alkohole der Reihe $\text{C}^n\text{H}^{n+2}\text{O}^2$ existiren, so viele Säuren der Reihe $\text{C}^n\text{H}^n\text{O}^6$ werden dargestellt werden können.

Wie bei der Essigsäurereihe, so ist es auch bei dieser Säurereihe von grossem Interesse, einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Glieder derselben nachzuwei-

sen und namentlich zu untersuchen, ob die beiden Säure-reihen hierin correspondiren, oder wesentlich von einander abweichen. Meine Kenntniß der reinen Hydrate der Säuren ist bisjetzt noch zu unvollkommen, um hierüber sicheren Aufschluß zu geben. Jedenfalls hat die Amoxacetsäure einen höheren Kochpunkt als die Methoxacetsäure, indessen der der freilich noch nicht ganz reinen Aethoxacetsäure schien etwas niedriger zu seyn, als der der Methoxacetsäure. Fernere Untersuchungen sind nothwendig, um diese Verhältnisse vollkommen aufzuklären.

Einwirkung des Natriumphenylats auf Monochloressigsäure (Bildung der Phenoxacetsäure.).

Der Nachweis, daß die Reihe der eigentlichen Alkohole in Form der Natriumalkoholate auf die Monochloressigsäure wirkend, zur Bildung neuer organischer Säuren und von Chlornatrium Anlaß geben, liefs einen ähnlichen Einfluß der übrigen Alkoholreihen auf dieselbe erwarten. Um diese Vermuthung zur Gewißheit zu erheben, habe ich Phenylalkohol in ähnlicher Weise der Einwirkung der Monochloressigsäure ausgesetzt, wie den Methyl-, Aethyl und Amylalkohol, und dabei ebenfalls die Bildung von Chlornatrium und einer neuen Säure beobachtet.

Zu diesem Versuch verwendete ich einen Phenylalkohol, der mir, obgleich er nicht krystallisirt worden war, als vollkommen rein aus der Fabrik des Hrn. Dr. Marquardt in Bonn zugesendet worden war. Ein Versuch belehrte mich, daß er noch Wasser enthielt, welches ich durch fractionirte Destillation zu entfernen suchte. Da aber dieser Wassergehalt die Ursache gewesen seyn konnte, daß es nicht gelungen war, ihn zu krystallisiren, so schien mir darin kein Grund für die Unreinheit desselben zu liegen.

In 200 Grm. des so gereinigten Phenylalkohols brachte ich 14,5 Grm. Natrium, welches namentlich beim Erhitzen eine sehr lebhaft Gasentwicklung veranlafte. Nachdem alles Natrium verschwunden war, liefs ich die Flüssigkeit

erkalten, die dadurch fest wurde, und sich, wo sie mit der Luft in Berührung war, bräunte. Zu dieser Masse brachte ich 28 Grm. Monochloressigsäure, und erwärmte die Mischung anfangs gelinde, endlich längere Zeit bis zu 150°C . Hierbei entstand eine sehr dunkel braun gefärbte Lösung, aus der sich nur wenig eines gelblichen Pulvers ausschied. Als die Lösung erkaltete, wurde sie dickflüssig, endlich fest.

Diese Masse wurde mit Wasser geschüttelt, wodurch sich dieselbe in eine wässrige Lösung und den darunter stehenden sehr dunkel gefärbten Phenylalkohol schied. Die wässerige Lösung reagirte alkalisch. Eine Probe derselben hinterließ auf dem Platinblech vorsichtig verdunstet einen weissen Rückstand, der bei etwas stärkerem Erhitzen violett, dann wieder weifs wurde, endlich sich schwärzte und zuletzt in der Glühhitze wieder weifs brannte.

Als der rückständige Phenylalkohol nochmals mit Wasser geschüttelt wurde, löste sich viel davon auf, und als diese Lösung zu der zuerst erhaltenen hinzufiltrirt wurde, so trübte sich die Mischung. Nach und nach setzte sich eine nicht unbedeutende Menge unreinen Phenylalkohols auf dem Boden des Gefässes ab, welche nochmals geschieden werden mußte. Die wässrige Lösung wurde darauf im Wasserbade verdunstet, wobei ein fester Rückstand blieb, der in wenig Wasser gelöst beim Erkalten ein festes Salz abschied, das jedoch so fein vertheilt und dabei so leicht löslich war, dafs es sich bei dem Versuch es mit Wasser zu waschen, vollkommen wieder auflöste. Der Versuch auf diese Weise die neue Verbindung zu reinigen, mißlang also.

Ein Versuch mit einer Probe der Lösung lehrte, dafs auf Zusatz von Salzsäure eine Trübung entstand, die sich mit der Zeit in Form eines ölartigen Tropfens auf dem Boden des Reagirgläschens ansammelte. Deshalb dampfte ich die Lösung bis zu einem geringen Volum ein, und versetzte sie mit Chlorwasserstoffsäure. Die branne ölähnliche Flüssigkeit, welche sich ausschied, wurde mit Wasser gewaschen, und die wässrige Lösung verdunstet, wobei sich

beim Erkalten derselben theils ein Oel, theils lange nadel-
förmige Krystalle ausscheiden. Diese Operation wurde so
lange wiederholt, als sich noch Oel oder Krystalle ab-
schied. Diese wurden von der wässrigen Flüssigkeit ge-
trennt und mit Wasser gewaschen. In der wässrigen Lö-
sung blieb endlich fast nur Chlornatrium mit der über-
schüssigen Salzsäure.

Die als Oel abgeschiedene Substanz wurde nach län-
gerer Zeit krystallinisch und fest. Deshalb vereinigte ich
die Gesamtmenge desselben mit den Krystallen und da
ich die Beobachtung gemacht hatte, dafs eine heifse wäs-
rige Lösung derselben nicht Krystalle, sondern nur ölar-
tige Substanz absetzte, so schüttelte ich sie mit lauwarmem
Wasser so oft, bis das vom Nichtgelösten getrennte Was-
ser nach vollkommenem Erkalten im Keller keine Krystalle
mehr absetzte. Dabei blieb ein brauner theerartiger Rück-
stand, der sich in dem lauwarmen Wasser nicht mehr oder
unwesentlich löste.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle nebst denen,
welche sich nach dem Verdunsten der davon getrennten
wässrigen Lösungen beim Erkalten absetzten, wurden noch-
mals in derselben Weise umkrystallisirt.

Sie bildeten lange, sehr dünne, seidenglänzende Nadeln,
die ich in der Sonne zu trocknen suchte, wobei ein Theil
derselben schmolz. Beim Erkalten der geschmolzenen Kry-
stalle gestehen sie krystallinisch. In warmem Wasser schmel-
zen sie zu einem farblosen im Wasser untersinkenden Oel.
Die Analysen dieser Krystalle lehrten, dafs sie nicht eine
einfache Substanz, sondern ein Gemisch waren. Sie führ-
ten zu folgenden Zahlen:

I. 0,2310 Grm. derselben lieferten 0,1204 Grm. Was-
ser, entsprechend 0,01338 Grm. oder 5,79 Proc. Wasser-
stoff. Die Kohlensäurebestimmung mißglückte.

II. 0,1990 Grm. gaben 0,4692 Grm. Kohlensäure und
0,1041 Grm. Wasser, enthielten also 0,12796 Grm. oder
64,30 Proc. Kohlenstoff und 0,01157 Grm. oder 5,81 Proc.
Wasserstoff.

III. Aus 0,1988 Grm. davon erhielt ich 0,4687 Grm. Kohlensäure und 0,1025 Grm. Wasser, entsprechend 0,12783 Grm. oder 64,30 Proc. Kohlenstoff und 0,01139 Grm. oder 5,73 Proc. Wasserstoff.

IV. 0,2174 Grm. lieferten 0,5103 Grm. Kohlensäure und 0,1104 Grm. Wasser, d. h. 0,13917 Grm. oder 64,02 Proc. Kohlenstoff und 0,01227 Grm. oder 5,64 Proc. Wasserstoff.

Diese Analysen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet
Kohlenstoff	64,30	64,30	64,02	64,21	64,15	17 C
Wasserstoff	5,78	5,81	5,73	5,64	5,74	5,66 9 H
Sauerstoff	—	29,89	29,97	30,34	30,05	30,19 6 O
	100	100	100	100	100	

Der Analogie nach sollte die Zusammensetzung der Phenoxacetsäure, der Säure, welche durch Einwirkung des reinen Natriumphenyls auf Monochloressigsäure erhalten wird, gleich $C^{16}H^8O^6$ seyn. Sie hätte dann nur 63,16 Proc. Kohlenstoff und 5,26 Proc. Wasserstoff liefern müssen. Offenbar liegt die Annahme nahe, daß eine Verunreinigung die Ursache dieser Abweichung des Versuchs von der Theorie seyn möchte.

Zunächst fällt in die Augen, daß bei den Versuchen gerade ein Aequivalent Wasserstoff und ein Aequivalent Kohlenstoff mehr gefunden worden ist, als die Theorie verlangt. Es war daher zu erwarten, daß die Substanz, welche der Phenoxacetsäure beigemengt war, mit ihr homolog, und daß sie an Kohlenstoff und an Wasserstoff reicher seyn möchte. Erinnt man sich nun, daß der zu dem Versuche verwendete Phenylalkohol nicht krystallisirt war, so liegt die Annahme nahe, daß darin dem eigentlichen Phenylalkohol $C^{12}H^6O^2$ noch Benzalkohol $C^{14}H^8O^2$ beigemengt war. Wird aber ein Gemisch von $C^{12}(H^5Na)O^2$ mit $C^{14}(H^7Na)O^2$ der Einwirkung von Monochloressigsäure ausgesetzt, so muß neben Chlornatrium ein Gemisch von Phenoxacetsäure ($C^{16}H^8O^6$) mit Benzoxacetsäure ($C^{18}H^{10}O^6$) entstehen.

Hiernach würde die von mir untersuchte Säure ein Gemisch von nahezu gleichen Aequivalenten dieser beiden Säuren seyn können. Diefs mit Bestimmtheit nachzuweisen, waren aber noch fernere Versuche erforderlich, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen, die aber nicht das erwartete Resultat lieferten.

Phenoxacetsaures Natron.

Zunächst suchte ich das neutrale *Natronsalz* dieser Säure darzustellen. Zu dem Ende übersättigte ich sie schwach mit kohlensaurem Natron, dampfte die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne ein, und zog den Rückstand mit absolutem Alkohol kochend aus. Die filtrirte Alkohollösung gestand beim Erkalten zu einer weissen Masse, die aus sehr langen, aber so feinen Nadeln bestand, dafs sie bei 150maliger Vergröfserung nur Haarstärke besaßen. Die Alkohollösung setzte beim Verdunsten noch mehr dieses Salzes ab.

Um mich über die Reinheit dieser verschiedenen Krystallisationen des Natronsalses zu informiren, habe ich den Natrongehalt der ersten und der letzten derselben bestimmt. Er war in beiden Fällen ganz gleich und der Formel $C^{16}H^7O^5 + NaO$ entsprechend.

I. 0,2858 Grm. des lufttrocknen Salzes vom ersten Anschufs verloren bei 105° C. 0,0141 Grm. an Gewicht, und die rückständigen 0,2717 Grm. hinterliessen 0,0817 Grm. kohlen-sauren Natrons. Diefs entspricht 0,4796 Grm. Natron oder 17,65 Proc. des wasserfreien Salzes.

II. 0,3228 Grm. des ebenfalls lufttrocknen Salzes vom letzten Anschufs verloren bei 105° C. 0,012 Grm. an Gewicht und im Rückstand blieben 0,3108 Grm. des trocknen Salzes. Diefs hinterliess beim Glühen 0,0940 Grm. kohlen-sauren Natrons. Diefs entspricht 0,0550 Grm. Natron oder 17,70 Proc. von dem wasserfreien Salze.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also folgende:

	I.	II.	berechnet.
Phenoxacet-			
säure (wasserfrei)	82,35	82,30	82,18 $C^{16}H^7O^5$
Natron	17,65	17,70	17,82 NaO
	100	100	100.

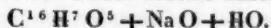
Hiernach ist das so gewonnene Natronsalz, so weit es krystallisirt werden konnte, reines phenoxacetsaures Salz. Die Elementaranalysen des daraus dargestellten Silbersalzes, die ich sogleich anführen werde, weisen dieß noch entschiedener nach. Als ich die letzte Mutterlauge durch Verdunsten vom Alkohol befreite und den unbedeutenden Rückstand in wenig Wasser brachte, entstand aber eine milchige Flüssigkeit, in der unter dem Mikroskop deutlich Oeltropfen erkannt werden konnten. Die Menge derselben war nur gering. Sie sind ohne Zweifel die Substanz, welche es veranlaßt hat, daß das Hydrat der Phenoxacetsäure bei der Analyse einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ergeben hat. Wahrscheinlich bestehen sie aus einem Kohlenwasserstoff, der wohl auch in dem Rückstande enthalten seyn mag, der bei Behandlung der rohen Phenoxacetsäure mit warmem Wasser zurückgeblieben war.

Das phenoxacetsaure Natron ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol aber nur schwer, und krystallisirt beim Erkalten der heißen Alkohollösung in sehr langen, äußerst zarten Nadeln, die die Flüssigkeit erstarren machen, indem sie ein Netzwerk bilden, in dessen Maschen die Flüssigkeit Platz findet. Diese Nadeln scheinen noch ein Atom Wasser zu enthalten. Damit stimmt der bei dem ersten so eben erwähnten quantitativen Versuch beim Trocknen erhaltene Gewichtsverlust vollkommen überein. Bei dem zweiten Versuch ist die gefundene Wassermenge etwas zu gering, wohl deshalb, weil das Salz, wenn es lange Zeit an der Luft liegt, das Krystallwasser allmählich abgibt.

Nach obigen Analysen besteht das wasserhaltige Salz aus:

	I.	II.	berechnet
Phenoxacet-			
säure (wasserfrei)	78,29	79,24	78,14 $C^{16}H^7O^5$
Natron	16,78	17,04	16,94 NaO
Wasser	4,93	3,72	4,92 HO
	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100

Die Formel dieses Salzes scheint daher zu seyn:



Die wässrige Lösung des phenoxacetsauren Natrons giebt mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen in Wasser höchst schwer löslichen Niederschlag, der aus heissem Wasser krystallisirt äusserst feine, concentrisch gruppirte Nadeln bildet.

Durch *essigsames Bleioxyd* entsteht darin ein starker, weisser Niederschlag, der in kochendem Wasser schmilzt. Die davon abfiltrirte heisse Lösung trübt sich beim Erkalten. Die Trübung wird durch äusserst feine Körnchen oder Kügelchen des phenoxacetsauren Bleioxyds gebildet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in verdünnten Lösungen des phenoxacetsauren Natrons eine starke weisse Fällung, welche in der Kochhitze nicht verschwindet. Der Niederschlag wird aber dadurch flockig. Er schmilzt nicht in kochendem Wasser.

Kupferchlorid bewirkt in verdünnten Lösungen desselben anfangs keine Trübung. Nach längerer Zeit scheiden sich mikroskopisch kleine, schön blaue, prismatische Kryställchen aus, die oft auch tafelförmig erscheinen. In concentrirter Lösung entsteht der Niederschlag sogleich.

Phenoxacetsaures Silberoxyd.

Um mich von der Reinheit des gewonnenen Natronsalzes noch bestimmter zu überzeugen, fällte ich das phenoxacetsaure Natron fractionirt durch *salpetersaures Silberoxyd* aus der kochenden Lösung, um dadurch grössere, leicht auswaschbare Kryställchen zu erhalten. Bei der ersten und zweiten Fällung entstanden feine flache prismatische Krystalle, deren Form nicht näher ermittelt werden konnte. Bei

der dritten und letzten Fällung bildeten sich die Kryställchen erst nach vollständigem Erkalten. Sie erscheinen hier nun von etwas bedeutenderer Gröfse. Indessen unter dem Mikroskop sah man doch auch hier nur Prismen, deren Form nicht näher ermittelt werden konnte, weil sie der Länge nach gestreift erschienen und ihre Enden nicht ausgebildet waren. Jeder einzelne Krystall erschien wie ein Convolut ihrer Längsaxe parallel an einander gelegter Nadeln. Diese Krystalle waren meist um einen Punkt concentrisch gruppiert. Oft sah man auch an einem Krystall mehrere Punkte, von denen aus eine gröfsere oder kleinere Zahl Krystalle strahlenförmig ausgingen.

Von diesen Silbersalzniederschlägen habe ich den ersten und dritten der Analyse unterworfen. Die Resultate derselben stimmen so vollkommen mit einander überein, dafs daran nicht gezweifelt werden kann, dafs beide gleich zusammengesetzt sind. Auffallend ist nur auch hier wieder, dafs der Kohlenstoffgehalt hier freilich nur um 0,2 Proc. höher ausgefallen ist, als die Rechnung verlangt. Wahrscheinlich war auch diesem Salze eine freilich nur sehr unbedeutende Menge jenes ölartigen Körpers beigemischt.

Die analytisch gewonnenen Resultate sind folgende:

I. 0,1948 Grm. des ersten Präcipitats verloren bei 110°C . nichts an Gewicht und hinterliessen geglüht 0,0810 Grm. = 41,58 Proc. Silber.

II. 0,2297 Grm. desselben Salzes lieferten 0,3140 Grm. Kohlensäure, 0,0588 Grm. Wasser und 0,0951 Proc. Silber, entsprechend 0,08577 Grm. oder 37,28 Proc. Kohlenstoff, 0,00653 Grm. oder 2,84 Proc. Wasserstoff und 41,40 Proc. Silber.

III. 0,2404 Grm. des letzten Niederschlages hinterliessen 0,1002 Grm. Silber, entsprechend 41,68 Proc.

IV. 0,2181 Grm. desselben lieferten 0,2981 Grm. Kohlensäure, 0,0562 Grm. Wasser und 0,0904 Grm. Silber. Diefs entspricht 0,0813 Grm. oder 37,28 Proc. Kohlenstoff, 0,00624 Grm. oder 2,86 Proc. Wasserstoff und 41,45 Proc. Silber.

Die Zusammenstellung der Resultate ergibt Folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	37,28	—	37,28	37,07	16 C
Wasserstoff	—	2,84	—	2,86	2,70	7 H
Sauerstoff	—	18,48	—	18,41	18,53	6 O
Silber	41,58	41,40	41,68	41,45	41,70	1 Ag
	<hr/> 100			<hr/> 100		<hr/> 100

Das phenoxacetsaure Silberoxyd schmilzt in der Hitze, nachdem es sich schwach gebräunt hat. Seine Formel ist $C^{16} H^7 O^5 + AgO$.

Phenoxacetsaures Kupferoxyd.

Die Eigenschaft dieses Salzes, leicht, wenn auch nur in sehr kleinen Krystallen anzuschiefen, benutzte ich zu einem zweiten Versuche, um die Annahme, das früher von mir analysirte Hydrat der Phenoxacetsäure sey ein Gemisch dieser Säure mit Benzoxacetsäure gewesen, zu widerlegen.

Zu dem Ende neutralisirte ich den aus 7 Grm. bestehenden Rest dieser Säure, der nicht in das Natronsaltz übergeführt worden war, mit Ammoniak, und setzte zu der sehr verdünnten Lösung des gebildeten Ammoniaksalzes 4,7 Grm. krystallisirten neutralen essigsauren Kupferoxydes. Nach dem Erkalten der heißen Mischung setzte sich das Salz in Form kleiner, prismatischer Krystalle von himmelblauer Farbe ab, die durch Waschen mit etwas Wasser gereinigt wurden.

Bei der Analyse des lufttrocknen Salzes zeigte sich, daß sie nicht ganz reines phenoxacetsaures Kupferoxyd seyn konnten. Sie enthielten zu wenig Kupferoxyd und zu viel Kohlenstoff.

I. 0,2781 Grm. desselben verloren bei $120^{\circ}C$. 0,0247 Grm. d. h. 8,88 Proc. an Gewicht, wobei die schön blaue Farbe in ein schönes Maigrün überging. Beim Glühen hinterblieben 0,0542 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 21,39 Proc. von dem trocknen Salze.

II. 0,255 Grm. verloren bei $110^{\circ}C$. 0,0231 Grm. oder 9,06 Proc. an Gewicht. Die Kupferoxydbestimmung ging verloren.

III. 0,7010 desselben gaben bei 110° C. 0,0617 Grm. Wasser ab, entsprechend 8,80 Proc.

IV. 0,3053 Grm. der trocknen Krystalle lieferten 0,5953 Grm. Kohlensäure, 0,1149 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0632 Grm. Kupferoxyd. Ein Theil desselben war jedoch, da das Salz in der Hitze schmilzt und ins Kochen geräth, aus demselben herausgespritzt. Dadurch ist diese Kupferoxydbestimmung unrichtig. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen entsprechen 0,16235 Grm. oder 53,18 Proc. Kohlenstoff und 0,01277 Grm. oder 4,18 Proc. Wasserstoff.

V. 0,3183 Grm. derselben gaben 0,6183 Grm. Kohlensäure, 0,1186 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0666 Grm. Kupferoxyd, wieder beträchtlich geringer als durch Glühen im Tiegel gewonnen worden war. Jene Bestimmungen führen zu dem Schlufs, dafs das Salz 0,16863 Grm. oder 52,98 Proc. Kohlenstoff und 0,01318 Grm. oder 4,14 Proc. Wasserstoff enthält.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes folgende:

	I.	IV.	V.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	53,18	52,98	52,55	16 C
Wasserstoff	—	4,18	4,14	3,83	7 H
Sauerstoff	—	—	—	21,90	5 O
Kupferoxyd	21,39	—	—	21,72	1 CuO
				100	

Besser stimmen die Wasserbestimmungen mit der Formel $C^{16} H^7 O^5 + CuO + 2HO$ überein, die einen Wassergehalt von 8,97 Proc. erfordert.

Da ich bemerkt hatte, dafs die Mischung von essigsaurem Kupferoxyd mit dem phenoxacetsauren Ammoniak beim Kochen merklich sauer geworden war, so konnte der Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff und der Verlust an Kupferoxyd auch dadurch bedingt gewesen seyn, dafs dem Kupfersalz sich das Hydrat der Säure beigemischt hatte. Deshalb übergofs ich es mit Aether, durch welchen der früher beobachtete ölarartige Körper, der etwa beigemischt seyn konnte, ebenfalls gelöst werden mufste. Der Aether färbte

sich dadurch blau. Ich wusch das Salz mit Aether aus. Beim Verdunsten der Lösung blieb in der That ein Rückstand, der in Wasser gelöst diesem eine intensiv saure Reaction ertheilte, auch im Wasserbade erhitzt den Geruch sich langsam verflüchtigender Phenoxacetsäure austiefs. Das so gewaschene Salz besaß zudem die Zusammensetzung des reinen phenoxacetsauren Kupferoxydes, wie folgende analytische Resultate ausweisen:

I. 0,3332 Grm. verloren bei 110° 0,0298 Grm. an Gewicht und hinterließen geglüht 0,0656 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 21,62 Proc. der trocknen Krystalle. Der Wassergehalt betrug 8,94 Proc.

II. 0,2622 Grm. derselben gaben bei 110° C. 0,0231 Grm. d. h. 8,81 Proc. 0,2307 Grm. des rückständigen wasserfreien Salzes lieferten bei der Elementaranalyse 0,4450 Grm. Kohlensäure, 0,0842 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0493 Grm. Kupferoxyd. Bei dieser Analyse war nur eine sehr geringe Menge Kupferoxyd aus dem Schiffchen herausgeschleudert worden. Die Menge desselben war deshalb auch nur sehr unbedeutend zu gering. Hieraus folgt, daß das Salz 0,12136 Grm. oder 52,61 Proc. Kohlenstoff, 0,00936 Grm. oder 4,06 Proc. Wasserstoff und 21,37 Proc. Kupferoxyd enthält.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des wasserfreien Salzes:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	52,61	52,58	16 C
Wasserstoff	—	4,06	3,83	7 H
Sauerstoff	—	21,96	21,90	5 O
Kupferoxyd	21,63	21,37	21,69	1 Cu O
		100	100	

Daß wirklich das bei der ersten Krystallisation gewonnene Salz durch Phenoxacetsäure verunreinigt war, ergibt sich auch daraus, daß, als die von diesem getrennte wässrige Lösung weiter eingedampft und dann sofort mit Ammoniak möglichst genau neutralisirt wurde, ein blaues Salz

anschofs, das mit Wasser gewaschen sofort vollkommen rein war.

Dies wird durch folgende Analyse bewiesen, die in einem noch nicht gebrauchten Verbrennungsrohr ausgeführt wurde, um das durch Verspritzen aus dem Schiffchen geschleuderte Kupferoxyd möglichst sammeln zu können.

0,3024 Grm. dieses Salzes verloren bei 110° C. 0,0271 Grm. = 8,96 Proc. Wasser. 0,2720 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0,5224 Grm. Kohlensäure, 0,0980 Grm. Wasser und 0,0552 Grm. Kupferoxyd blieben im Schiffchen zurück, während es gelang noch 0,0031 Grm. aus dem Rohre herauszuschaffen. Eine sehr kleine Menge desselben blieb aber noch sichtbar darin zurück. Hieraus ergibt sich, dafs das Salz enthielt 0,14247 Grm. oder 52,38 Proc. Kohlenstoff, 0,01089 Grm. oder 4,00 Proc. Wasserstoff und 21,43 Proc. Kupferoxyd.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	52,38	52,58	16 C
Wasserstoff	4,00	3,83	7 H
Sauerstoff	22,19	21,90	5 O
Kupferoxyd	21,43	21,69	1 CuO
	100	100	

Nach dieser letzten Analyse besteht das reine krystallisirte phenoxacetsaure Kupferoxyd aus:

	I.	II.	III.	berechnet.
Phenoxacet-				
säure (wasserfrei)	71,37	71,70	71,53	71,27 C ¹⁶ H ⁸ O ⁵
Kupferoxyd	19,69	19,49	19,51	19,76 CuO
Wasser	8,94	8,81	8,96	8,97 2HO
	100	100	100	100

Das so gewonnene phenoxacetsaure Kupferoxyd bildet schön blaue, prismatische, oft auch tafelförmige Krystalle, die aber als solche nur mittelst des Mikroskops erkannt werden können. An den Enden sind die Prismen durch mehrere Flächen zugespitzt, die auf den Prismenflächen gerade aufgesetzt erscheinen. In Wasser sind sie sehr wenig löslich, so dafs, wenn sie einmal ausgeschieden sind,

sie sich selbst in kochendem Wasser nur sehr unbedeutend lösen, so daß sie dadurch nicht wohl umkrystallisirt werden können. In der Wärme schmelzen sie nicht in ihrem Krystallwasser. Ist aber dieses erst abgegeben und erhitzt man die dadurch schön grün gewordenen Krystalle stärker, so schmelzen sie unter Schwärzung. Die Formel dieses Salzes ist $C^{16}H^7O^5 + CuO + 2HO$.

Bei fernerer Verdunstung der Lösung, aus der zwei Portionen der Krystalle gewonnen worden waren, schieden sich nach jedesmaliger Neutralisation mit Ammoniak noch zweimal mehr davon aus. Endlich blieb ein Rückstand, der noch reichlich Phenoxacetsäure enthielt, aber nur noch wenig Kupfer. Wahrscheinlich war das angewendete essigsaure Kupferoxyd reicher an Wasser als ich angenommen hatte, und daher die angewendete Menge zu gering, um alle Phenoxacetsäure in das Kupfersalz überzuführen.

Aus diesem Rückstande stellte ich auf folgende Weise den *phenoxacetsauren Baryt* dar. Die Lösung wurde mittelst Schwefelwasserstoffgas vom Kupferoxyd befreit, und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne gebracht, um die Essigsäure möglichst zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Barythydratlösung übersättigt, Kohlensäure durch die Mischung geleitet und diese dann von Neuem im Wasserbade vom Wasser befreit. Den Rückstand kochte ich nun mit vielem Wasser aus, und liefs die Lösung erkalten. Dabei schied sich der schwer lösliche farblose phenoxacetsaure Baryt zum Theil aus. Da die Lösung ziemlich verdünnt war, so bildete sie bei der ersten Krystallisation außerordentlich grofse, aber sehr dünne blättrige Krystalle, deren Form wegen ihrer Zerbrechlichkeit nicht ermittelt werden konnte. Unter den Krystallblättern waren so grofse, daß ein Einziges die ganze Flüssigkeit in zwei Hälften schied. Durch mehrmaliges Verdunsten der Lösung schieden sich noch mehr Krystalle aus. Ich habe die der ersten einer Elementaranalyse unterworfen, und die der letzten zu einer ^{*}Wasser- und Barytbestimmung benutzt, weil die Menge derselben zu einer Elementaranalyse nicht genügte.

I. 0,326 Grm. des Salzes verloren bei 110° C. 0,0357 Grm. d. h. 10,95 Proc. Wasser und von dem trocknen Salze lieferten 0,2774 Grm. 0,4134 Grm. Kohlensäure, 0,0805 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1255 Grm. kohlensaure Baryterde und 0,0008 Grm. Kohlenstoff. Danach enthielt das Salz 0,12119 Grm. oder 43,68 Proc. Kohlenstoff, 0,00894 Grm. oder 3,22 Proc. Wasserstoff und 0,09747 Grm. oder 35,14 Proc. Baryterde.

II. 0,1217 Grm. verloren bei 120° 0,0133 Grm. Wasser, entsprechend 10,93 Proc., und beim Glühen hinterblieben 0,0489 Grm. kohlensaure Baryterde, d. i. 0,03798 Grm. oder 35,04 Proc. Baryterde.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des wasserfreien phenoxacetsauren Baryts:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	43,68	—	43,74	16 C
Wasserstoff	3,22	—	3,19	7 H
Sauerstoff	17,95	—	18,22	5 O
Baryterde	35,15	35,04	34,85	1 Ba O
	100		100	

Das wasserhaltige Salz aber besteht aus:

	I.	II.	berechnet	
Phenoxacet-				
säure (wasserfrei)	57,76	57,86	58,07	$C^{16}H^7O^5$
Baryterde	31,29	31,21	31,04	Ba O
Wasser	10,95	10,93	10,95	3 H O
	100	100	100	

Die Formel für dieses Salz ist daher $C^{16}H^7O^5 + BaO + 3HO$.

Nach diesen Versuchen ist also der Grund, weshalb bei der Elementaranalyse der Phenoxacetsäure mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel $C^{16}H^8O^6$ entspricht, nicht in einer Beimengung von Benzoxacetsäure, sondern von einem ölartigen kohlenstoffreichen Körper zu suchen.

Will man aus einem oder dem anderen der nach der angegebenen Methode rein dargestellten Salze die Phenoxa-

cetsäure in reinem Zustande abscheiden, so braucht man sie nur mit einer Säure am besten Salzsäure zu zersetzen, wobei sich die Säure, wenn nicht zu viel Wasser zugegen ist, da sie darin schwer löslich ist, ausscheidet. Fällt man die Salze in der Wärme, so sondert sie sich als Oel ab. In der Kälte wird die Lösung der phenoxacetsauren Salze zuerst milchig und schüttelt man dann die Mischung, so bilden sich krystallinische Flocken, die aus kleinen, flachen Nadeln bestehen. Sie Säure ist sehr leicht schmelzbar. Schon in der Sonnenwärme wird sie flüssig. Erhitzt man sie anhaltend im Wasserbade und zwar so, daß die Schale, worin sie sich befindet, mit einem Papier bedeckt ist, so setzt sich, wenn dieses kalt genug ist, die Säure in nadelförmigen Kryställchen an die Innenseite des Papiers ab. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich. 100 Theile Wasser lösten etwas mehr als einen Theil auf. Ich fand nämlich, daß 52,755 Grm. der bei 10° C. gesättigten Lösung zur Neutralisation 4,3 Cubikcentimeter einer Ammoniaklösung bedurften, welche auf 1 Liter 17 Gramme Ammoniak enthielt. Hiernach lösen 100 Theile Wasser 1,24 Theile der Säure auf. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich entschieden, daß bei Einwirkung der Monochloressigsäure auf Natriumphenylat ganz auf dieselbe Weise eine neue Säure entsteht, wie bei Einwirkung derselben auf die Natriumalkoholate des Methyls, Aethyls und Amyls. Auch hier entsteht Chlornatrium und die Reste beider Molecüle vereinigen sich eben zu der neuen Säure. Ihre empirische Formel $C^{16}H^8O^6$ kann analog denen der Meth-, Aeth- und

Amoxacetsäure in die rationelle
$$\left. \begin{array}{c} C^4H^2O^2 \\ C^{12}H^5 \end{array} \right\} O^2 \left. \begin{array}{c} \\ H \end{array} \right\} O^2$$
 umge-

formt werden. Es ist nicht zu bezweifeln, daß der Benzalkohol auf dieselbe Weise zur Bildung von Benzoxacetsäure Anlaß geben wird. Man kennt aber schon eine Säure, die höchst wahrscheinlich mit der Phenoxacetsäure homolog ist. Es ist die von Gerland ¹⁾ entdeckte

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd 91, S. 185.*

Oxybenzoësäure, die vielleicht zu der Benzoësäure in demselben Verhältniß steht, wie die Aethoxacetsäure zur Buttersäure. Dann würde sie verglichen mit der Phenoxacetsäure das zunächst niedrigere Glied der neuen Säurereihe

seyn. Ihre rationale Formel wäre dann:
$$\text{C}^1\text{H}^2\text{O}^2 \left\{ \begin{array}{c} \text{O}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}^2.$$

Möglich aber auch, daß sie sich zur Benzoësäure so verhält, wie die Oxacetsäure zur Essigsäure. Dann würde

ihre rationale Formel folgende seyn:
$$\text{C}^1\text{H}^4\text{O}^2 \left\{ \begin{array}{c} \text{O}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}^2.$$

In diesem Falle wäre sie der Phenoxacetsäure nicht homolog. Welche dieser beiden Ansichten die richtige ist, läßt sich bis jetzt nicht entscheiden.

Weniger wahrscheinlich scheint mir die Annahme, daß die Phenoxacetsäure der Salicylsäure homolog sey, welche bekanntlich mit der Oxybenzoësäure isomer ist

So viel aber steht fest, daß in der Phenoxacetsäure entweder das erste Glied einer neuen Säurereihe, oder das zweite Glied der Reihe derjenigen Säure entdeckt ist, welche Gerland unter dem Namen Oxybenzoësäure beschrieben hat.

Daß sich alle Alkohole der Methyl- und Phenylreihe, so wie anderer Reihen, die schon bekannt sind, oder die noch werden aufgefunden werden, falls man annehmen darf, was ich nicht bezweifle, daß sie sämmtlich dem Natriumaethylate etc. entsprechende Natriumverbindungen zu bilden im Stande sind, zu der Monochloressigsäure auf eine ähnliche Weise verhalten werden, wie der Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Phenylalkohol, ist mit Bestimmtheit vor auszusehen. Diese Reaction ist daher noch eine reiche Fundgrube für die Erzeugung neuer organischer Körper.

IV. *Bemerkungen über die Darstellung und Untersuchung des sogenannten sauren phosphorsaurer Kalks; von Dr. Reinhard Weber in Schönebeck.*

Die zur Bereitung des irrthümlicher Weise *saurer phosphorsaurer Kalk* benannten Präparates in den Handel kommende Knochenkohle, ist theils ungebrauchte, frische Kohle, theils von den Zuckerfabriken zur Klärung des Zuckersaftes schon in Anwendung gebrachte. Ihre Zusammensetzung ist daher eine sehr wechselnde. Von ungefähr 30 Sorten derselben, die ich behufs der Darstellung des Dünge-Präparates auf ihren Gehalt an phosphorsaurer Kalk untersuchte ergaben die Resultate:

50	bis	82	Proc.	phosphors.	Kalk	(Ca^3P)
5	"	10	"	kohlens.	Kalk	
1	"	6	"	Kalkerde		
0,5	"	2	"	Eisenoxyd		
9	"	26	"	Kohle und Wasser		
2	"	28	"	Sand		

geringe Mengen von schwefelsaurem Natron, Schwefelnatrium und bisweilen auch Gyps und salzsauren Kalk. Die in einigen Sorten gefundenen großen Mengen von Sand sind wahrscheinlich in betrügerischer Absicht der Kohle zugesetzt worden, aber bis jetzt ist mir noch keine Knochenkohle vorgekommen, in welcher kein Sand enthalten war.

Die Zersetzung der Knochenkohle und Bereitung des Dünge-Präparates im trocknen Zustande geschieht auf verschiedene Weise. Einige Fabriken wenden Schwefelsäure allein, andere Schwefelsäure und Salzsäure gemeinschaftlich an; es werden außerdem dem Präparate noch Ammoniakverbindungen, salpetersaure Salze, Gyps und stickstoffhaltige organische Ueberreste beigemengt. In der Hauptsache muß bei der Zersetzung der Knochenkohle durch Säuren die Tren-

nung der Phosphorsäure von der Kalkerde so vollständig als möglich stattfinden, um den grössten Theil der in der Knochenkohle enthaltenen Phosphorsäure durch Wasser extrahirbar zu machen. Zu diesem Zweck mufs man den in der Kohle enthaltenen Kalkgehalt zu ermitteln suchen, um hiernach die Menge der anzuwendenden Säuren zu berechnen.

Das bereitete Dünge-Präparat führt mit vollem Unrechte den Namen saurer phosphorsaurer Kalk und macht keineswegs Ansprüche auf eine bestimmte und constante Zusammensetzung dieser Verbindung, sondern besteht hauptsächlich aus einem in seiner Zusammensetzung wechselnden Gemenge von Gyps, salzsaurem Kalk, Kohle, unzersetztem phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd, freier unverbundener Phosphorsäure und Wasser, abgesehen von den oben erwähnten übrigen Bestandtheilen, die von einigen Fabrikanten zugesetzt werden.

Um zu vermeiden, dafs das trockne Dünge-Präparat keine freie Schwefelsäure oder Salzsäure enthalte, ist es nothwendig etwas weniger von beiden Säuren anzuwenden, als der Kalkgehalt der Knochenkohle zu sättigen im Stande ist; es bleibt dann eine kleine Menge phosphorsaurer Kalk unzersetzt, da bei der ersten Einwirkung der Säuren der kohlen saure Kalk zuerst zersetzt wird. Es geht hieraus hervor, dafs wegen des so auferordentlich wechselnden Gehaltes des phosphorsauren und kohlen sauren Kalks in den verschiedenen Sorten der Knochenkohle bei Anwendung jeder neu bezogenen Kohle vorher genau der Kalkgehalt derselben ermittelt werden mufs, um hiernach die Menge der anzuwendenden Säure zu bestimmen; es ist aufser dieser Vorsichtsmafsregel eine nur einigermafsen constante Zusammensetzung des Präparates nicht zu erzielen.

Bei Anwendung von Schwefelsäure zur Zersetzung der Knochenkohle überzeugt man sich von der Gegenwart derselben in freiem Zustande, wenn man das fertige Präparat mit Alkohol digerirt, nach Verlauf von ein paar Stunden filtrirt, das Filtrat mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum prüft. War ein Ueberschufs

von Schwefelsäure angewandt worden, so wird sich dieser hierbei zu erkennen geben, da der Gyps bei der Behandlung des Präparates mit Alkohol vollständig unlöslich geblieben ist. Wird bei Zersetzung der Knochenkohle Schwefelsäure und Salzsäure angewandt, so kann man überschüssige freie Salzsäure auf die leichteste Weise entdecken, indem man über das fertige trockne Präparat einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab hält, das Erscheinen von weissen Nebeln läßt sogleich die Gegenwart der freien Salzsäure erkennen. Man kann auf diese Weise sehr leicht auch erkennen, ob zur Zersetzung der Knochenkohle ausser der Schwefelsäure auch Salzsäure angewandt worden ist, indem das lufttrockne Pulver, wenn es mit Ammoniak keine Nebel giebt, diese bei Anwesenheit von Chlorcalcium sogleich zum Vorschein kommen, wenn man das Düngepulver einer nur mässigen Temperatur-Erhöhung aussetzt, wobei die freie Phosphorsäure das Chlorcalcium zersetzt und Salzsäure austreibt.

Bei der Behandlung des phosphorsauren Kalks mit Salzsäure, hat man es bis jetzt unentschieden gelassen, ob die Wirkung der Salzsäure, als einfaches Lösungsmittel zu betrachten sey, d. h. ob phosphorsaurer Kalk ohne Zersetzung in der Salzsäure gelöst sey, oder ob hierbei salzsaure Kalkerde und freie Phosphorsäure sich bilde. Dafs das Letztere der Fall ist, läßt sich auf folgende Weise beweisen. Setzt man zu phosphorsaurem Kalk (Knochenasche) eine zur Zersetzung unzureichende Menge Salzsäure, so dafs sie von der Kalkerde vollständig abgesättigt wird, verdünnt mit einer sehr geringen Menge Wasser und läßt das Ganze kurze Zeit stehen, so erhält man keine Salmiaknebel, wenn man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab über die Oberfläche der Flüssigkeit hält, es hat sich also salzsaurer Kalk gebildet und freie Phosphorsäure ist in der Lösung enthalten.

Ich habe von dem sogenannten sauren phosphorsauren Kalk viele von verschiedenen Orten bezogene Sorten untersucht, aber fast in den meisten eine sehr grofse Menge

unzersetzten phosphorsauren Kalk gefunden, der ungelöst bleibt, wenn man das Präparat so lange mit Wasser auslaugt als noch etwas aufgelöst wird, oder besser so lange Ammoniak in dem Waschwasser noch eine Trübung erzeugt, da wegen des Gypsgehaltes ein vollständiges Auswaschen mit Wasser eine zu lange Zeit erfordern würde. Setzt man dann zu dem mit Wasser ausgelaugten Rückstande Salzsäure und filtrirt von der Kohle ab, so giebt die Lösung bei der Uebersättigung mit Ammoniak den phosphorsauren Kalk, der in unzersetzter und in Wasser unlöslicher, also auch in seiner Wirksamkeit für den Boden weniger brauchbaren Zustande enthalten ist.

Man ist bei der Bereitung des Dünge-Präparates von der Ansicht ausgegangen, dafs der phosphorsaure Kalk bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure von derselben nur so viel gebrauchte, dafs die Hälfte der darin enthaltenen Kalkerde in Gyps verwandelt werde, während die abgeschiedene Phosphorsäure mit der andern unzersetzten Hälfte phosphorsaurem Kalk sauren phosphorsauren Kalk bilde, und auf diese Weise leicht in Wasser löslich sey. Diefs ist aber nicht der Fall. Die frei werdende Phosphorsäure wirkt zwar etwas lösend auf unzersetzten phosphorsauren Kalk, aber diese Einwirkung ist selbst bei Kochhitze so gering, dafs nur ein sehr kleiner Theil dadurch in Lösung kommt. Wasser zieht aus dem Dünge-Präparat Phosphorsäure aus, ohne dafs diese in einem nur einigermaßen bedeutendem Grade lösend auf den unzersetzten phosphorsauren Kalk wirkt.

Behandelt man Knochenasche oder auch die Salze Ca^2P und Ca^3P in geglühtem Zustande mit concentrirter reiner Phosphorsäure in der Wärme, so lösen sie sich vollständig auf und in der Lösung ist allerdings saurer phosphorsaurer Kalk enthalten, wie diefs auch Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie Bd. 3, S. 407 anführt und mittheilt, dafs die basischen Verbindungen der Kalkerde mit der Phosphorsäure durch Behandlung mit Säuren in das entsprechende

Kalksalz und in sauren phosphorsauren Kalk zerlegt werden. Diefes findet jedoch nur bei den frisch gefällten noch feuchten oder nur getrockneten Verbindungen von $\text{Ca}^2 \ddot{\text{P}}$ und $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$ statt. Behandelt man dagegen Knochenasche oder Knochenkohle mit Schwefelsäure oder Salzsäure oder auch mit beiden Säuren zusammen in einem Verhältnisse, dafs dadurch nicht die ganze Menge des phosphorsauren Kalkes zerlegt werden kann, so ist die dabei frei werdende Phosphorsäure in einem Zustande der Verdünnung, dafs sie nicht oder nur in einem ganz geringen Grade lösend auf den unzersetzten Theil des phosphorsauren Kalkes wirken kann. Den sicheren Beweis, dafs bei der Zersetzung der Knochenkohle oder Knochenasche kein saurer phosphorsaurer Kalk gebildet wird, liefert folgender Versuch. Es wurde Knochenasche mit 48 Proc. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. und der erforderlichen Menge Wasser 2 Stunden hindurch gekocht, unter beständiger Erneuerung des verdampften Wassers. Die angewandte Menge der Schwefelsäure beträgt ungefähr die Hälfte von der zur vollständigen Zersetzung der phosphorsauren Kalkerde erforderlichen. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit Alkohol zur Abscheidung des Gyps versetzt, nach 24 Stunden die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen. In der Lösung waren 2,20 Proc. Kalkerde gegen 20,52 Proc. Phosphorsäure vom angewandten Gewicht der Knochenasche enthalten, also nur 1 Theil Kalkerde gegen 9,33 Theile Phosphorsäure.

Der durch Alkohol abgeschiedene Gyps mit dem unzersetzten phosphorsauren Kalk wurde in verdünnter Salzsäure vollständig gelöst, vom Sand der Knochenasche filtrirt und die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstandene Niederschlag von $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$, welcher bei der Behandlung der Knochenasche mit Säure unzersetzt geblieben und von der frei gewordenen Phosphorsäure nicht gelöst worden war, betrug 43,30 Proc.

Der Werth des Düng-Präparates richtet sich daher nach dem Gehalte der darin enthaltenen freien Phosphor-

säure. Wird dasselbe mit Wasser digerirt, so löst sich Phosphorsäure, salzsaurer Kalk, und je nach der Menge des angewendeten Wassers und der Dauer der Einwirkung desselben mehr oder weniger Gyps, es bleibt ungelöst unersetzter phosphorsaurer Kalk, Eisenoxyd, Kohle, Gyps und Sand. Man setzt das Auswaschen des Rückstandes so lange fort, bis im Waschwasser Ammoniak keine Fällung mehr erzeugt.

Man darf nun bei der Untersuchung, wie es bisher mehrfach geschehen ist, nicht auf die Weise die Menge der löslichen Phosphorsäure bestimmen, daß man zum Filtrat Ammoniak setzt, den hierdurch erzeugten Niederschlag von phosphorsaurem Kalk abfiltrirt und zur filtrirten Lösung ein Magnesiasalz setzt, um die noch in Lösung gebliebene Phosphorsäure zu fällen und aus diesem erhaltenen Niederschlage die Menge der in dem Präparate enthaltenen löslichen Phosphorsäure zu berechnen. Diese Methode würde zu den größten Trugschlüssen Veranlassung geben, da die durch Wasser aus dem Präparate aufgelösten Kalksalze, besonders der Gyps, in stets wechselnder Menge in der Lösung enthalten seyn können, und dann die Ursache sind, daß mehr oder weniger Phosphorsäure aufgelöst oder mit Kalk verbunden niedergeschlagen wird.

Da es sich bei diesen Phosphorsäurebestimmungen um einen sehr großen Grad von Genauigkeit nicht handelt, so reicht es für die Ermittlung der gelösten Phosphorsäure hin, dieselbe auf die Weise zu bestimmen, daß man zur Lösung Chlorcalcium und darauf Ammoniak setzt, um aus dem erhaltenen Niederschlage von Ca^3P die Menge der Phosphorsäure zu berechnen. Da das trockne Düng-Präparat ein vollkommen gleichartiges Gemenge nicht ist, so ist es gut nicht zu wenig davon zur Untersuchung anzuwenden. Ich nehme 10 Grm. des trocknen Pulvers, lauge es mit Wasser so lange aus bis Ammoniak keine Fällung mehr giebt, bringe das Filtrat auf ein Litre Flüssigkeit, und nehme davon 100 Cubikc. Der darin durch Chlorcalcium und Ammoniak entstandene Niederschlag ist dann nicht von einem so gro-

fsen Volumen, läßt sich leicht auf ein kleines Filter bringen und in kurzer Zeit auswaschen.

Um aber die Phosphorsäure mit einer größeren Genauigkeit zu bestimmen, und überhaupt die Bestandtheile des Filtrates ihrer Menge nach kennen zu lernen und den Beweis zu führen, daß kein saurer phosphorsaurer Kalk in der Lösung enthalten ist, setzt man zum Filtrat des mit Wasser behandelten Präparates salpetersaures Silberoxyd, bestimmt das Chlor als Chlorsilber, entfernt hierauf das überschüssige Silber durch Salzsäure, fällt dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, bestimmt die Menge derselben als schwefelsauren Baryt und schlägt den überschüssig zugesetzten Baryt durch Schwefelsäure wieder nieder. Die Flüssigkeit enthält jetzt noch die Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde und die ganze Menge der aufgelösten Phosphorsäure. Sie wird in einer Porcellanschaale eingedampft bis schwefelsaure Dämpfe anfangen zu entweichen, wobei gleichzeitig alle Salzsäure und Salpetersäure ausgetrieben werden. Man darf sich deshalb zum Eindampfen der Flüssigkeit keiner Platinschaale bedienen, weil durch die Gegenwart der Salzsäure und Salpetersäure diese heftig angegriffen werden würde. Die eingedampfte concentrirte Lösung bringt man in ein Becherglas und setzt so lange Alkohol zu als noch schwefelsaure Kalkerde gefällt wird. Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich der Gyps vollständig abgesetzt, er wird filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen und aus der Menge desselben die der Kalkerde, welche in der Lösung enthalten war, berechnet. Die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit kann jetzt in einer Platinschaale eingedampft werden, d. h. unter öfterem Zusatz von Wasser so lange erhitzt werden, bis fast aller Alkohol daraus verflüchtigt ist. Man übersättigt hierauf die verdünnte Lösung mit Ammoniak, wobei Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd gefällt werden. Nachdem dasselbe abfiltrirt worden ist, setzt man zur Flüssigkeit schwefelsaure Magnesia und fällt auf diese Weise die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, aus dem geglühten Niederschlage wird die Menge der Phosphorsäure

berechnet. Hierbei findet man, daß die gefundene Menge der Kalkerde gerade für die vorhandenen Mengen von Schwefelsäure und Salzsäure ausreichend ist und nur ein kleiner Bruchtheil eines Procents von Kalkerde noch übrig bleibt, der an Phosphorsäure gebunden war.

Der mit Wasser ausgewaschene Rückstand enthält noch unzersetzten phosphorsauren Kalk, Eisenoxyd, Gyps, der in wechselnden Mengen vorhanden seyn kann, je nachdem man kürzere oder längere Zeit ausgewaschen hat, Kohle und Sand. Soll die Zusammensetzung dieses Rückstandes ermittelt werden, so verfährt man am besten auf folgende Weise.

Man behandelt den Rückstand mit Salzsäure in der Wärme, wobei phosphorsaurer Kalk, Eisenoxyd und Gyps vollständig gelöst werden, filtrirt Kohle und Sand auf einem getrockneten und gewogenen Filter ab, und wäscht aus. Das bei 100° C. getrocknete Filter mit seinem Inhalte giebt Kohle und Sand, nach dem Verbrennen des Filters mit der Kohle erhält man aus der Gewichts Differenz Kohle und Sand. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, wobei phosphorsaurer Kalk mit Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Je vollständiger die Zersetzung der Knochenkohle mit Säure stattgefunden hat, um so geringer ist dieser Niederschlag. Er wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Will man seine Zusammensetzung ermitteln, so geschieht dies am besten nach der Methode von H. Rose mittelst Quecksilbers und Salpetersäure. In der von dem phosphorsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit sind nur noch Kalkerde und Schwefelsäure die Bestandtheile des Gypses zu bestimmen. Man fällt die Kalkerde durch Oxalsäure. Aus dem Gewichte des erhaltenen und geglühten Niederschlags berechnet man die Menge der Kalkerde, die man dann auf Gyps berechnet, oder wenn man noch genauer verfahren will, so macht man die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure sauer und fällt in ihr durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, deren

Menge dann mit der gefundenen Kalkerde als CaS übereinstimmt.

Es ist natürlich nicht entfernt daran zu denken auf diesem weitläufigen und umständlichen Wege die Untersuchung des Dünge-Präparates in der Absicht zu bewerkstelligen, um seinen Handelswerth darnach zu bestimmen, es genügt hierzu vollständig die Ermittlung der durch Wasser ausziehbaren Phosphorsäure. Ich habe nur diesen Weg gewählt, um mit Bestimmtheit zu beweisen, daß bei der Zersetzung von Knochenkohle oder Knochenasche mit Säuren kein saurer phosphorsaurer Kalk gebildet werde, und daß der wäßrige Auszug davon nur aus schwefelsaurem Kalk, salzsaurem Kalk und freier Phosphorsäure besteht.

Die Art und Weise der Bereitung des Dünge-Präparates so wie die beständig wechselnde Zusammensetzung der Knochenkohle gestatten nicht eine stets gleichbleibende procentische Zusammensetzung des Fabrikats. Es kommt auch hierauf nicht an, die Hauptsache ist einen möglichst constanten Gehalt, von in Wasser löslicher Phosphorsäure zu erzielen, da hiernach der Werth des Fabrikats bestimmt wird, das gleichzeitig in einem solchen Zustande der Trockenheit sich befinden muß, daß es wie Saame mit Bequemlichkeit auf die Felder ausgestreut werden kann. Ich wage übrigens nicht für das Präparat eine andere Benennung als die bisherige einzuführen, da diese bereits sich so eingebürgert hat, daß es schwer halten würde im Handel einen andern Namen Eingang zu verschaffen.

Ich füge hier die Zusammensetzung des in Schönebeck fabricirten Präparates bei, wie es die Untersuchung nach der angeführten Methode ergab.

Der im Wasser lösliche Theil enthielt:

12,40	Proc.	Phosphorsäure
12,63	»	Chlorcalcium
10,70	»	schwefelsaure Kalkerde
0,40	»	Kalkerde an P gebunden
27,85	»	Wasser.

Der unlösliche Theil:

22,18	Proc. Gyps
1,90	» unaufgeschlossene phosphors. Kalkerde
7,26	» Kohle
4,68	» Sand
<hr/>	
100,00.	

V. *Zellenkrystalloide im Milchsaft der Jatropa Curcas L.; von H. Karsten in Berlin.*

Im Jahre 1847 legte ich der Gesellschaft der naturforschenden Freunde in Berlin krystallähnliche Zellen aus dem Saft der *Jatropha Curcas* vor, die sowohl wegen ihrer chemischen Constitution wie besonders wegen ihrer an gewisse Mineralkrystalle erinnernde Form allgemeiner gekannt zu werden verdienten, wie es die durch die Gesellschaft veranlafte Publication (man vergl. bot. Zeitung 1847 S. 655) möglich macht, weshalb ich es nicht für unpassend halte, hier noch einmal darauf zurückzukommen.

Die *Jatropha Curcas* L., zur Familie der Euphorbiaceen gehörend, ist als Mutterpflanze der drastischen *Semina Ricini majoris* längst bekannt. Das Zellgewebe der Stammrinde und der Blätter dieser Pflanze wird von einem Milchsaftgefäßssysteme durchzogen, dessen Theile vielfach mit einander anastomosiren.

Nach Verletzung eines Blattes oder der Rinde quillt ein etwas dickflüssiger, wässriger Saft hervor, der, wenn er aus den Blättern oder den jüngsten Knospen genommen wurde, farblos ist, wogegen er etwas dunkel gefärbt aus den mit einer Korksicht bedeckten Aesten hervorquillt. In diesen Säften schwimmen quadratische Plättchen von verschiedener Gröfse, die grössten in dem Rindensaft vorkommenden mes-

sen $0,012^{\text{mm}}$ im Durchmesser, die kleinsten erscheinen als rundliche Körnchen.

Bevor ich auf die Beschreibung dieser oben als Zellenkrystalloide bezeichneten Körper übergehe, sey es gestattet den Milchsaft selbst und die Gefäße, die ihn führen, zu betrachten ¹⁾).

Letztere werden histologisch richtig Milchsaft-Fasern genannt, da sie durch die Verschmelzung einfacher Zellenreihen entstehen, und nicht den zusammengesetzteren Bau der Gummi- und Harz-Gefäße haben, wie ich diess durch frühere Untersuchungen anderer gleichwerthiger Elementarorgane wiederholt nachgewiesen, z. B.: Die Vegetationsorgane der Palmen S. 63 und: Ueber den Bau der *Cecropia peltata* L., in welcher Pflanze die Milchsaftfasern später zu Bastfasern verdicken (man vergl. *Nov. Act. Acad. Caes. Leop. etc. Vol. XXIV, T. I, p. 85*) was auch Schacht später für andere Pflanzen (Pflanzenzelle p. 220) bestätigte, wenn auch zu sehr verallgemeinerte. Es verlaufen diese Fasern einzeln stehend im Parenchyme der Rinde, parallel der Axe, mit einander durch Aeste anastomosirend; die weitesten messen bis $0,05^{\text{mm}}$ im Durchmesser. Mehrere derselben begleiten eins der in den Stiel eines Blattes eintretenden, als Mittelrippe desselben sich verlängernden und Zweige für die Nerven und Adern abgebenden Gefäßbündel, der peripherischen Seite des *Cambium* derselben zunächst liegend. Von diesen die größeren Gefäßbündelzweige begleitenden Stämmen verlaufen Zweige in das Parenchym, welches die kleinsten Gefäßbündelmaschen ausfüllt, Anastomosen zwischen den größeren Aesten herstellend und zwar hier vorzugsweise in dem die Unterfläche des Blattes bildenden, ver-

- 1) Dieser Saft ist zwar nicht milchweiß, da er verhältnißmäßig wenige freie Zellen enthält, muß aber dennoch ebenso wie der ganz wässrige Saft vieler Pflanzen Milchsaft genannt werden, wenn dieser in Milchsaftfasern, die in letzterem Falle meistens für Interzellularräume gehalten werden, eingeschlossen war. Andererseits vereinigen sich häufig Zellen, die einen milchweißen Saft, oder andere, den in Milchsaftfasern enthaltenen Säften ähnliche Flüssigkeiten einschließen, nicht zu Fasern, die dann Milchsaftzellen zu nennen sind.

mittelst der Spaltöffnungen zunächst mit der Atmosphäre in Verbindung stehenden Zellgewebe ¹⁾). Der Durchmesser dieser engsten Zweige beträgt $0,0075^{\text{mm}}$, d. h. den sechsten Theil des Durchmessers der größten in dem *Rindensaft* enthaltenden Krystalloide, was als neuer Beweis meiner schon früher in diesen Annalen (Bd. LXXIII, S. 22) ausgesprochenen Ansicht gegen eine Circulation der Pflanzensäfte dienen kann, deren Mengung und Fortleitung allein durch Diffusion, Capillarität und den in der Zellwand und dem Zelleninhalte stattfindenden Chemismus bewirkt wird, wie ich dies a. a. O. 1847 ausführlich erörterte.

Die auf höchst mangelhafte Untersuchung begründete Ansicht, es bewege sich der Milchsafte in den Intercellularräumen, nicht in eigenen Zellenorganen wird hier aufs leichteste durch die vollkommene Isolirbarkeit derselben aus dem übrigen Zellgewebe widerlegt ²⁾). Die Wandung dieser Milchsaftefasern besteht aus Cellulose ebenso wie Zellen und Fasern der benachbarten Gewebe. Einzelne unregelmäßig zerstreute Parthien des Blattparenchyms enthalten einen ähnlichen Saft wie die Milchfasern; die Krystalloide wurden in demselben nicht erkannt.

Der etwas gelblich gefärbte Saft der Rinde des Stammes gerinnt durch Vermischung mit *Alkohol* so wie durch *Eisenchloridlösung*. Das Coagulum, welches durch letzteres Reagens gefällt wurde, zeigt durch schmutzig grüne Farbe Gerbsäure an.

Basisches essigsaures Bleioxyd fällt diesen Saft röthlich gelb, das *neutrale essigsaure Bleioxyd* grau-gelb.

- 1) Bei anderen Pflanzen z. B. dem *Galactodendron utile* findet sich dagegen das Milchsaftefasernetz ausschließlich in dem der *Oberfläche* des Blattes angränzenden Parenchyme.
- 2) Bei den *Aroideen*, bei den *Helobien*, *Papayaceen* und anderen verästeln sich *diese Fasern* auch noch in dem ausgebildeten Parenchyme durch Zweige, die sich in die Interzellularräume größerer Parenchymgruppen hinein verlängern; diese Erscheinung (man vergl. H. Karsten über die Gerbsäure, Monatsbericht der Berl. Akademie Februar 1857) hat ohne Zweifel ganz besonders den Irrthum veranlaßt, die Milchsaftefasern für Zwischenzellgänge zu halten.

Mit einer Lösung von *Kalihydrat* vermischt entsteht ein braunes Coagulum, das sich in überschüssigem Kali mit rother Farbe löst. Durch *Kochen* wird dieser Saft nicht coagulirt, ebenso ist er mit *Wasser* mischbar, wogegen er durch Vermischen mit *Mineralsäuren* gerinnt.

Der aus den *jüngsten Knospen* genommene Saft gerinnt beim Kochen und mischt sich nicht mit Wasser. Das durch Kochen erzeugte *Coagulum* ist weder in Wasser noch verdünnten Mineralsäuren löslich; in *Essigsäure* dagegen löst sich sowohl das aus dem Saft der Knospen als das aus dem des Stammes gefällte.

Das durch Mineralsäuren aus diesem Saft erzeugte Coagulum ist häutig z. Th. durchsichtig und homogen wie eine Zellwandung, man beobachtet dies am besten, wenn man auf dem Objectträger einige Tropfen Saft mit etwas Säure mischt, wo dann überall an der Berührungsfläche Beider die zarte durchsichtige Haut entsteht.

Durch *Jodlösung* wird dies Coagulum gelb gefärbt.

Chlorwasserstoffsäure färbt das Coagulum nach längerer Maceration violett; auch der selbst mit vielem Wasser vermischte Saft wird durch Kochen mit dieser Säure röthlich violett gefärbt.

Zucker und *Schwefelsäure* färben das Coagulum rothgelb.

Chlorzinkjodlösung fällt den Saft mit weißer Farbe und dies Coagulum, färbt sich bald, wie auch das durch Säuren erzeugte, nach einigem Stehen an der Luft, blau, der Cellulose und dem Bassorin ähnlich.

Saures salpetersaures Quecksilberoxyd färbt das Saftcoagulum citronengelb, beim Erwärmen wird diese Farbe in orange verändert. Auf *salpetersaures Quecksilberoxydul* so wie auf phosphorsaure Molybdänsäure wirkt der Saft reducirend.

Quecksilberchlorid fällt den Saft weiß.

Kupferoxydammoniak macht die Flüssigkeit mit grünlich brauner Farbe gerinnen, ebenso *schwefelsaures Kupferoxyd*, welches das Coagulum anfangs bläulich färbt.

Es ist demnach in diesem Saft ein Gemenge von *Gerb-*

säure mit einem *proteinartigen* Körper ¹⁾ und einer löslichen Form der *Zellulose* aufgelöst enthalten; vorzüglich in dem Saft der cambialen Gewebe ist das Eiweiß in dem des ausgebildeten Gewebes die Gerbsäure vorhanden.

Feste Körper kommen in dem Milchsafte nur in der einen oben bezeichneten Form vor; Stärkmehl und andere bläschenartige Gebilde sind nicht in demselben vorhanden. Die Kanten und Ecken der quadratischen Tafelchen sind gewöhnlich nicht ganz scharf, sondern etwas abgerundet, oft aber auch durchaus scharf winklig, zuweilen kommen an den Seitenflächen einspringende Winkel vor. Taf. II Fig. 15. Auch Durcheinanderwachsungen von zwei und drei solcher Plättchen nach Art der 2- und 1-axigen Krystalle rechtwinklicht auf die eine ungleiche Axe, so wie von Durcheinanderwachsungen von zwei und drei dieser Tafelchen, in denen diese eine dritte Axe um 60° divergirt. Taf. II, Fig. 17.

Auf das Licht wirken diese krystallähnlichen Zellen nicht doppelbrechend, sie verhalten sich in dieser Hinsicht den Harz enthaltenden Caoutchoukbläschen anderer Euphorbiaceen gleich, wie dieß seit Ehrenberg's Beobachtungen über diesen Gegenstand bekannt ist (Monatsbericht der Berl. Akademie 1849).

Die Zellenkrystalloide haben von dem Saft umgeben das matte Ansehen von Eiweiß, nicht den Glanz des Fettes, selten schimmert in den größeren ein Kern oder eine centrale Zelle mit oder ohne Kern durch, oder lassen sich Schichtungen im Innern parallel der Oberfläche wahrnehmen, an manche Stärkemehlformen erinnernd. Taf. II. Fig. 16.

An den Plättchen, die mit dem Milchsafte erhitzt wurden, sieht man deutlicher einen centralen Hohlraum mit

1) In dem Saft der *Cecropia peltata* ist ein dem thierischen Fibrin auch darin ähnlicher Stoff aufgelöst enthalten, daß sich derselbe an der Luft freiwillig schnell coagulirt. Wenn man den eben ausgeflossenen Saft dieser Pflanze mit einem Stabe schlägt, so hängt sich der Faserstoff an denselben wie der Faserstoff des Blutes (vergl. am angeführten Orte S. 83.)

durchsichtiger Substanz angefüllt durchschimmern; ähnlich wie bei den gleicherweise behandelten Stärkebläschen.

Läfst man den Saft gänzlich eintrocknen, so erscheinen die Krystalloide, wie hohle Räume in der eiweisartigen Substanz; bringt man dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, welche diese letztere braungelb färbt, so sieht man oft den Hohlraum sich mit einer Luft füllen, die von Wasser absorbiert wird, d. h. mit Kohlensäure. Eine ähnliche Erscheinung zeigt bekanntlich das Amylum.

Sehr verdünnte *Jodlösung* färbt die Krystalloide gelblich; *Jodtinktur* rothbraun.

Alkohol wirkt, kalt angewendet, nicht auf die Krystalloide; auch beim wiederholten Kochen zeigte sich an vielen keine Veränderung, andere liefsen dann einen innern Kern erkennen, noch andere waren scheinbar ganz entleert, theils mit ziemlich unveränderter Form, theils zu kugligen Bläschen ausgedehnt.

Mit *Aether* behandelt werden die Krystalloide durchsichtiger, die inneren Zellen werden deutlicher, indem die Zwischenzellsubstanz aufgelöst wird; Tropfen einer harzigen Substanz zeigen sich beim Verdunsten des Aethers an der Oberfläche der Flüssigkeit. Setzt man darauf *Jodtinktur* hinzu, so werden die rückständigen Zellenhäute rothbraun gefärbt; darauf mit *Chlorzinkjodlösung* behandelt, quellen die Membranen auf ohne blau gefärbt zu werden.

Kochender Aether scheint durch heftige Einwirkung auf den Inhalt der Zellenkrystalloide auch die Häute derselben zu zerstören, d. h. entweder so zu zerreißen, daß man dieselben dann nicht wieder erkennt, oder auch selbst zu lösen, was nicht entschieden werden konnte.

Chlorzinkjodlösung concentrirt angewendet, löst den Inhalt der Mutter- und Tochter-Zellen, so daß die Häute dieser deutlich hervortreten, besonders deutlich und mit gelbbrauner Farbe, wenn noch etwas *Jodtinktur* hinzugefügt wird.

Concentrirte Mineralsäuren lösen die Krystalloide, in-

dem sie zuerst den Inhalt durchsichtig machen. Wasserhaltige concentrirte Mineralsäuren wirken nur unvollständig lösend.

Englische Schwefelsäure macht die Plättchen durchsichtig, ohne die äufere Haut zu lösen; nach längerer Maceration werden dieselben darauf durch Jod nur gelb gefärbt, auch Chlorzinkjodlösung bringt dann keine andere Färbung hervor (Cellulose wird nicht angezeigt).

Sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst beim Kochen den Inhalt der Zellen, ohne eine Färbung der rückständigen Membran zu erzeugen; etwas concentrirter angewendet färben sich die Häute beim Kochen röthlich-violett.

Salpetersäure löst, wenn sie nicht sehr concentrirt angewendet wird, nur den Inhalt der Mutter- und Tochterzellen, ohne in Gröfse und Färbung erkennbare Veränderungen hervorzubringen; setzt man jetzt concentrirte Kalio- oder Ammoniak-Lösung hinzu, so werden die Krystalloide gelb gefärbt, welche Färbung durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann.

Essigsäure löst gleichfalls den Inhalt der Zellen ohne die Häute selbst zu zerstören; die Membran der Tochterzelle wird hierbei zuweilen kugelig ausgedehnt und ist dann von der abgeplatteten Mutterzelle ringförmig umgeben, (man sehe Taf. II, Fig. 16).

In Zucker und *englische Schwefelsäure* macerirt nehmen die Krystalloide dieselbe röthliche Farbe an, die das Coagulum des Saftes selbst durch diese Reagentien erhält; behandelt man dieselben vorher mit kochendem Alkohol, so werden diejenigen, in denen man die in einander geschachtelten Zellen am deutlichsten wahrnimmt, deren Inhalt also aufgelöst ist, nicht mehr hinsichts der Farbe verändert.

In *concentrirter Kalilösung* werden die Zellen aufgelöst und zwar zuerst der Inhalt; beginnt diese Lösung von einer Seite der Mutterzelle, so wird nach dieser Seite hin die Tochterzelle von der etwas quellenden, noch nicht gelösten jetzt halbmondförmigen zweiten Hälfte des Inhaltes

der Mutterzelle gedrängt, bis auch dieser sich löst und die Zellwände endlich corrodirt werden.

Saure salpetersaure Quecksilberoxydsalze lösen die Krystalloide.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt keine Veränderung hervor.

Durch *Kupferoxydammoniak* werden die Krystalloide je nach der mehr oder minder unmittelbaren Einwirkung entweder plötzlich zerstört und aufgelöst oder nur durchsichtig gemacht, so dafs die endogenen Zellen deutlich sichtbar werden.

Phosphorsaure Molybdänsäure wirkt nicht auf die Krystalloide.

Terpentinöl macht die Krystalloide sehr durchsichtig, fast bis zum Verschwinden, ebenso *Olivenöl*, letzteres besonders nach dem Erwärmen, durch Jod darauf gelb gefärbt, sind sie leicht wieder zu erkennen und man sieht jetzt, dafs das Terpentinöl die zwischen den endogenen Zellen enthaltene Substanz aufgelöst hat. Beim Erwärmen in diesen Substanzen dehnen sich diese Körper bedeutend aus, erscheinen tropfenartig und sind endlich nicht mehr zu unterscheiden; Andere sieht man auch von dem Umkreise aus durch das Terpentinöl angegriffen, wie angefressen ausgezackt, offenbar in der Auflösung begriffen.

So gewagt es auch immer ist, aus mikrochemischen nicht immer mit aller Schärfe zu beobachtenden Reactionen einen Schlufs auf die chemische Zusammensetzung mikroskopischer Organisationen zu ziehen, so geht doch wohl mit Sicherheit aus dem Mitgetheilten hervor, dafs die Zellenhäute dieser Krystalloide nicht aus Cellulose bestehen, und dafs der Inhalt derselben wahrscheinlich ein fett- oder harz-artiger vielleicht stickstoffhaltiger Stoff ist.

In meiner Abhandlung über die Vegetationen der Palmen habe ich auf die innige Beziehung der Form der Zellen zu der chemischen Zusammensetzung der Ernährungsflüssigkeit aufmerksam gemacht und sprach die Ansicht aus, dafs die veränderte Form auf eine veränderte chemische

Constitution der Zelle schliessen lasse; die vorliegenden Zellen führen gleichfalls auf die Vermuthung, dafs ihre anorganische Form von einem krystallisirbaren Inhalt veranlafst sey; diesen Stoff rein zu erhalten und aufserhalb der Zellen krystallisirt zu sehen ist mir nicht gelungen. Die mit Wasser und Alkohol möglichst gereinigten, mit Schwefelsäure und Salzsäure gekochten Krystalloide, hatten an diese Säuren einen Körper abgegeben, der nun sich krystallinisch ausschied, es war jedoch die Menge desselben zu geringe um ihn genauer zu untersuchen, auch bleibt immer noch der Verdacht, dafs derselbe aus dem nicht ganz zu entfernenden *Coagulum* des Zellsaftes stammte.

Dafs sich in den Pflanzenzellen die Krystalle unorganischer Stoffe aus dem Zellsafte innerhalb besonderer Zellen aussondern, habe ich schon früher (S. 72 der erwähnten Abhandlung über die Palmen) angeführt; ganz in der Regel doch nicht ausnahmslos ist es der Zellkern, in dem sich die Krystalldrusen und Raphidenbündel aus dem Zellsafte absondern und formen. Die anfangs aus Proteinsubstanz bestehende Wandung dieses Zellkernes wird als Hülle der Krystalldruse nicht selten eine stark verdickte Cellulosemembran. In dem Blatte einer *Geonoma* hatte diese Cellulosemembran ganz die Form der in ihr eingeschlossenen Druse von oxalsaurem Kalk angenommen; die Wandungen der Mutter- und Tochter-Zellen, denen dieser Zellkern angehörte, waren sehr dünne, scheinbar in der Resorption begriffen.

Hier an diesen Krystalloiden liessen auch die grössten, die schon zwei Generationen endogener Zellen umschlossen, keine Zellulose erkennen. Die Auflöslichkeit in Aether und Terpentinöl deuten auf die Caoutchouknatur der Membran.

Etwa vorhandene chemische Verschiedenheit der Membranen in verschiedenen Alterszuständen, analog der Umwandlung der anfangs proteinartigen Cambium-Mutter-Zelle, so wie der Tochter-Zelle des Parenchyms etc. (Prim-

ordialschlauchs) in Zellulose ist hier schwieriger zu erkennen, — nicht sowohl wegen der Gröfse, wie besonders wegen des leicht coagulirenden Saftes, in welchem sie enthalten und von dem sie nicht leicht und gut zu reinigen sind, — obgleich die verschiedenartige Einwirkung desselben Auflösungsmittels auf eine solche Differenz hindeutet.

Dafs hier nicht von einem Niederschlage um einen Zellkern (verfeinert ausgedrückt, von einer Hautschicht des Plasma) von Ab- und Anlagerungen um einen Primordialschlauch etc.¹⁾ die Rede seyn kann, geht einfach daraus hervor, dafs die kleinsten Krystalloide schon aus Membran und Inhalt bestehen, dafs sie also eine Zelle sind, die an Ausdehnung und Inhalt zunimmt, dann, wenn sie eine bestimmte Gröfse erreicht hat, einen Kern bekommt, von gleicher Natur wie die anfangs einfache Zelle (die man passend Bläschen nennt, so lange sie keine Tochter-Zelle (Kernzelle) einschließt).

Anzunehmen, dafs um diesen Kern sich abwechselnde Schichten, des in der Kernzelle enthaltenden Stoffes und der ihn bildenden Zellhaut niederschlagen, ist durchaus ungerechtfertigt, da die Kerne dann, wenn sie ein den Krystallen ähnliches Attractionsvermögen auf die benachbarte aufgelöste Substanz ausübten, nicht von verschiedener Gröfse in derselben Flüssigkeit frei nebeneinander vorkommen könnten, sondern sobald sie die zur Attraction eines heterogenen Stoffes nothwendige Gröfse (die Gröfse des kleinsten eingeschlossenen Kernes) erreicht haben, auch die ihnen inwohnende Attraction auf die umgebende Substanz ausüben

- 1) Die Entstehung einer Gewebezelle durch eine einmalige oder, durch mehrmalige auf einanderfolgende Bildung von Membranen um eine vorhandene Schleimmasse (oder Zellkern Schleiden's) wird von vorurtheilsfreier Beobachtung nie und nirgends erkannt. Häutige Bildungen, die bei der Berührung von Proteinstoffen mit verschiedenen Salz- und Säurelösungen entstehen, sogenannte Haptogenmembranen, denen keine der Functionen der organisirten Zellenmembranen zukommt, waren z. Th. die Veranlassung solcher irrthümlicher Anschauungsweisen.

müßten und eine neue Membran mit ihrem Inhalte sich stets um Kernkörperchen gleicher Gröfse niederschlagen würde.

Die Anhänger der Niederschlagshypothese werden freilich entgegen, es bilden sich gleich anfangs grofse und kleine Kernzellen, von einem Wachsen sey gar nicht die Rede, welchen Einwurf zu entkräften die einfachen Krystalloidzellen nicht ausreichen würden, da diese nicht wie andere Organisationen unter den Augen des Beobachters sich entwickeln und mit Hülfe des Mikroskopes in ihrer Entwicklung erkannt werden können. Diese einfachen Krystalloidzellen haben die gleiche Structur und Entwicklungsgeschichte des Amylum über die ich schon *«de cellâ vitali 1843»* in gleichem Sinne mich ausgesprochen habe. Es sind Bläschen mit einem schichtig abgesonderten Inhalte, in welchen, wenn sie eine bestimmte Gröfse erreicht haben, ein zweites Bläschen als Kern auftritt; beide wachsen gemeinschaftlich weiter, in ihrem Innern mehr des in ihnen enthaltenen Stoffes ablagernd und bei einer bestimmten Gröfse ein drittes Bläschen in dem Centrum erzeugend. Für das Amylum überzeugt man sich am leichtesten von diesen eingeschlossenen eingeschachtelten Bläschen (Zellen), wenn man die Entstehung desselben innerhalb der Chlorophyllbläschen bei den Fadenalgen verfolgt, wo die Entwicklung des endogenen Amylumbälchen leicht zu beobachten ist.

Die zusammengesetzteren Formen der Zellenkrystalloide d. h. die Zwillinge und Drillinge werden es noch deutlicher machen, daß weder solche mechanische Niederschläge noch eine auf Elasticität beruhende Ausdehnung der Zellhäute, (die man leider gleichfalls noch heutigen Tages als Ursache der Vergrößerung von Zellen angegeben findet), das Wachsen dieser Krystalloide veranlaßt.

Was zunächst die häufigste Form der Zellen betrifft, die beim ersten Ansehen an die Dotterplatten der Batrachier- und Fisch-Eier erinnert, welche Radlkofer kürzlich als wirkliche Krystalle erkannt hat: so sind allerdings auch hier oft die Kanten und Ecken so scharf, daß man deren Winkel messen könnte; in anderen Fällen, und zwar in den

meisten, sind jedoch diese Kanten und Ecken abgerundet, ohne die geringste Andeutung von Abstumpungsflächen erkennen zu lassen. Man kann in den meisten Fällen die quadratischen Plättchen nur für krystallähnliche Formen nicht für eigentliche Krystalle halten, auch wenn man die endogenen Zellen bis dahin nicht erkannte (man vergl. Taf. II, Fig. 15).

Lassen nun schon die einfachen quadratischen Täfelchen der Vermuthung Raum, man habe einen durch *Apposition* entstandenen Körper vor sich, so sind die nicht selten vorkommenden Nachahmungen von Zwillings- und Drillings-Krystallen noch mehr geeignet, diesen Glauben entstehen zu lassen, wenn man sich nicht schon von dem Vorhandenseyn der endogenen Zellen und deren aufeinanderfolgendes Entstehen überzeugt hat.

Mit dem Erkennen dieser Letzteren und ihrer für alle Zellen allgemein gültigen Entstehungsweise ist indessen jeder Gedanke an die anorganische Wachstumsweise abgeschnitten.

Entsprechend nämlich der einen oder den zweien endogenen Zellen, die sich ohne Ausnahme in den größten vollständig ausgewachsenen Tafelzellen finden, wachsen diese letzteren, während sie sich in der ursprünglich vorherrschenden Dimension vergrößern, auch von dem Mittelpunkte und der der einen ungleichen Axe entsprechenden Mittellinie, parallel einer der beiden gleichen Axen plattenförmig aus (man vergl. Fig. 17 Taf. II). Diefs Auswachsen der Kernzelle über die Oberfläche der Zelle hinaus findet entweder nur an einer der beiden großen Flächen der Tafel oder, wie gewöhnlich, correspondirend an den beiden gegenüberliegenden Flächen, symmetrisch statt, so daß die ursprünglich einfache Tafel endlich von einer zweiten ihr gleichen rechtwinklig, Harmatom ähnlich durchwachsen ist. Auch in einem Winkel von etwa 60° Staurolith ähnlich, kommen Durchwachsungen vor, welchen beiden um 60° divergirenden Platten sich meistens die dritte, Weisbleierz ähnlich: hinzugesellt, während der dem regulären Systeme entsprechende, auch beim Harmatome beobachtete, Drilling, her-

vorgebracht durch die plattenförmige Ausdehnung der dritten endogenen Zelle im Zwillingcentrum, parallel der Ebene der einen ungleichen Axe, seltener vorkommt, aber gleichfalls wiederholt beobachtet wurde.

So überraschend und seltsam nun auch diese Pseudomorphosen von Pflanzenzellen im ersten Augenblick erscheinen, so giebt es doch Formen unter den Elementarorganen des Pflanzengewebes, die einigermaßen an dieselben erinnern: ich meine die sternförmigen Plattenzellen, die in den Scheidewänden der gewöhnlich für Lücken, d. h. für große Zwischenzellräume, gehaltenen Saftkanäle der Monokotylen, besonders der Juncaceen, so wie der wirklichen Sternzellen, die das Mark mancher Binsen bilden, doch sind bei diesen Zellenformen die Auswüchse nicht plattenförmig, sondern cylindrisch und die fast mathematisch genau abgemessene Stellung der Platten, ist in den Armen der Sternzellen nicht vorhanden.

VI. *Notiz über die elektrische Leitungsfähigkeit des Goldes; von Dr. A. Matthiesen in London.*

Die Werthe für die elektrische Leitungsfähigkeit des reinen Goldes, welche ich in meiner Abhandlung über die Leitungsfähigkeit der Metalle ¹⁾ früher angegeben habe, sind nicht ganz genau, indem das Gold aus irgend einem Grunde nicht vollkommen rein gewesen seyn kann. Obgleich es von Dr. Meyboom mit der größten Sorgfalt gereinigt worden war, so hat es wahrscheinlich der Drahtzieher in einem Tiegel geschmolzen, welcher zuvor zu einem anderen Zweck gedient hatte, und da nur etwa 3 bis 4 Grm. gereinigt wurden, so konnte auch schon eine geringe Menge von Ver-

1) Diese Ann. Bd. 103, S. 428.

unreinigung den Unterschied hervorrufen, welchen ich jetzt gefunden habe.

Meine früher gefundenen Werthe erschienen damals im Vergleich zu denen anderer Beobachter sehr niedrig, und es wurden die höheren Werthe dem Umstande zugeschrieben, daß das Gold noch Spuren von Silber enthalten habe. Meine Versuche indessen, die ich mit Legirungen angestellt habe, zeigen, daß im Gegentheil die meisten der Gold-Silber-Legirungen die Elektrizität schlechter leiten, als das reine Gold, und daß in der That nur die Legirungen, welche weniger als zwei Gewichts-Procent Gold enthalten, eine höhere Leitungsfähigkeit als reines Gold besitzen.

Chemisch reines Gold wurde auf folgende Weise bereitet: das käuflich reine Gold der Affineure wurde in Königswasser gelöst, mit Algarothpulver niedergeschlagen, successive mit Salpetersäure und Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen, in Königswasser wieder aufgelöst, mit schwefliger Säure gefällt, abwechselnd mit kochender Salpetersäure und Salzsäure ausgewaschen, und unter Salpeter in einer Muffel geschmolzen. Das nach diesem Verfahren gereinigte Gold gab, verglichen mit Silber = 100 bei 0° C., eine Leitungsfähigkeit von:

1) 73,57 bei 19°,0. 2) 72,10 bei 19°,1. 3) 72,37 bei 19°,8.

Mittel: 72,68 bei 19°,3.

Eine andere Probe, in derselben Weise gereinigt, gab:

1) 72,80 bei 23°,0. 2) 73,42 bei 23°,8. 3) 73,02 bei 23°,1.

Mittel: 73,08 bei 23°,3.

Eine dritte Probe, dargestellt durch Niederschlagen einer sehr verdünnten Goldlösung mit Eisenvitriol, Auswaschen mit Salzsäure und Schmelzen mit etwas kohlensaurem Natron gab:

1) 73,62 bei 14°,2 2) 72,90 bei 13°,5.

Mittel: 73,26 bei 13°,8.

Mittel der acht Bestimmungen: 72,98 bei 19°,4.

Das sogenannte *proof-gold* der Affineure ergab folgende Resultate:

1) 65,57 bei 23°,1. 2) 64,25 bei 23°,1. 3) 65,92 bei 23°,1.

Zum Schluss gebe ich ein Verzeichniß der Werthe, wie sie von den verschiedenen Beobachtern gefunden worden sind; Silber = 100.

Riefs ¹⁾	Lenz ²⁾	Edm. Becquerel ³⁾	H. Davy ²⁾
59	58,5	64,9	67
Christie ²⁾	Harris ²⁾	Matthiessen.	
73	66,6	55,19	72,98

Betrachtet man diese Werthe, so findet man, daß sie alle, mit Ausnahme des von Christie, zu niedrig sind; es entsprechen den gefundenen Zahlen folgende Gold-Silber-Legirungen:

Legirung von 99,4 Gewichtstheilen Gold mit 0,6 Theilen Silber leitet 59,

Legirung von 99,7 Gewichtstheilen Gold mit 0,3 Theilen Silber leitet 66.

Das *proof-gold* der Affineure, welches die Zahl 65,25 gab, entspricht also auch einer Legirung, die etwa 0,3 Gewichts-Procent Silber enthält, und in der That mag dasselbe auch gewöhnlich 0,5 bis 0,3 Gewichts-Proc. Silber enthalten.

Es ist selbstverständlich, daß die in meiner Abhandlung über die thermo - elektrische Reihe (diese Ann. Bd. 103, S. 414) für das reine Gold angegebene Zahl nicht richtig seyn kann, da zu den Versuchen das gleiche Gold, als bei Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit, gedient hatte.

1) Diese Ann. Bd. 45, S. 20.

2) Gmelin, Bd. 1, S. 289.

3) *Ann. de chim. et. phys.* T. 17, p. 242.

VII. *Ueber die Ausheilung verstümmelter oder im Wachsen behindert gewesener Krystalle, mit vorzugsweiser Berücksichtigung des Quarzes*¹⁾;
 von Dr. F. Scharff in Frankfurt a. M.

Im Jahrgang 1856 Bd. 99 dieser geschätzten Zeitschrift befindet sich ein Aufsatz von Hrn. Bergmeister Websky, betitelt: »Ueber einige Flächen am Quarze.« Nachdem der Autor im Eingange und S. 310 hervorgehoben, daß er besonders Krystalle studirt habe, welche als Bruchstücke größerer Individuen, durch eine weitere Fortbildung des Krystalls auf seiner Lagerstätte, die Krystallform herzustellen im Begriff gewesen, («in das Verhältniß zur Krystallform eingetreten seyen») daß an solchen Krystallen das Vorkommen stumpfer Trapezoëderflächen am häufigsten beobachtet werde, gedenkt er weiter auf S. 300 sqq. der merkwürdigen Quarze von Guttannen, welche zum Theil in ein System runder, konischer Zapfen ausgehen, schimmernd nach gewissen Richtungen. Bei Gelegenheit einer wissenschaftlichen Arbeit über den Quarz untersuchte ich auch einen nicht unbedeutenden Vorrath solcher mißbildeten Krystalle und griff auf die vortreffliche Abhandlung von Jordan zurück, welche bereits im Jahre 1842 in Müller's Archiv veröffentlicht, den Mineralogen nur wenig bekannt worden ist. Jordan beobachtete, daß bei verstümmelten Alaunkrystallen, nach dem Wiedereinhängen in die Salzlösung, neben dem äußeren Fortwachsen, eine Wiederherstellung der abgeschnittenen Theile stattfinde. Diese aber sey eine übereilte, unvollständige, weniger durchsichtige; sie sey mit der Weise wie der Bau der Krystalle gewöhnlich gedeutet werde, nicht in Uebereinstimmung zu bringen, ein gestaltendes Princip müsse im Krystalle fortwirken, ein erhaltendes, nährendes und heilendes. Jordan hob auch das Auf-

1) Nach einem Vortrage, welcher am 8. Jan. 1860 im deutschen Hochstifte gehalten worden.

treten von secundären Formen während der Heilung hervor, ohne aber besonderes Gewicht darauf zu legen. Diefs that über ein Jahrzehnt später Dr. H. Marbach, welcher der Pariser Academie durch Biot eine Abhandlung über das Wachsen der Krystalle und die Ursache der Veränderungen ihrer secundären Formen überreichen liefs. Bei dieser Gelegenheit äufserten sich Pasteur und Sénarmont über diefs auffallende Auftreten von Secundärflächen während der Herstellung beschädigter Krystalle. Sie glaubten, dafs die Art und Weise des Wachsens eine andere sey an den abgebrochenen Theilen, eine andere an den gesunden. Sénarmont insbesondere suchte die Lösung des Räthfels, inwiefern eine Abhängigkeit zwischen der Wachstumsweise der Krystalle, und der Natur ihrer secundären Flächen bestehe, in einem Resultat mehrerer coëxistirenden Kräfte; er denkt an unbekannte Einflüsse z. B. der Zusammensetzung der Mutterlauge. Gesetze und eine gemeinsame Regel seyen aber nicht zu entdecken.

Wenn es gelingen soll, Licht in diefs Räthsel zu bringen, so kann diefs nur auf dem Wege eines gewissenhaften Studiums des Krystallbaues überhaupt geschehen. Der Weg, den Werner uns gezeigt, ist wieder zu verfolgen als der einzige, der zum Ziele führt. *Die äufseren Kennzeichen* der Krystalle sind zu beachten, an ihnen ist der Bau des Krystalls zu studiren. Mathematik und Optik werden zuletzt die Probe für die Richtigkeit der Lösung aufzustellen haben. So geistreich und schön gedacht auch die Hypothesen der Atomistiker und Dyanamiker sind, so stofsen sie doch überall, so namentlich bei der Ausscheidung der Krystalle, auf Unwahrscheinlichkeiten und auf Widersprüche; darum wird es am besten seyn, die Hypothesen ganz zur Seite zu lassen und ohne jede vorgestufte Meinung nur den Thatsachen zu folgen, die sich uns aufdrängen.

Die Alaunkrystalle, welche Dr. Jordan beschrieben hat, zeigen uns nicht blofs auf der Stümmelfläche des Krystalls ein ungewöhnliches Schaffen und ein Auftreten von secundären Flächen an den zur Ausheilung sich erhebenden

Gipfeln: auch auf den äußeren Flächen des Gesamtkrystalls findet sich ein solches. Diese sind vorzugsweise in der Nähe je zweier Kanten (Gipfelkanten, wenn die durchschnittene Axe als Hauptaxe angenommen wird), und zwar von diesen ausgehend, erfüllt und geglättet; der mittlere Flächenraum ist besonders bei der dritten Kante vertieft. Dorthin sind Strahlen gerichtet, lanzenförmige, welche sich von den bauenden Kanten her erreichen, überdecken, durchdringen oder durchweben. Hier sehen wir wie der Krystall baut, weil es in Uebereilung und gleichsam haufenweise geschieht. In der Regel baut der Krystall zwar langsamer und uns unmerklich, aber die Art und Weise des Bauens wird gewiss dieselbe seyn vor und nach einer Störung. Vielleicht können wir, wie an dem Alaun, so auch an dem Quarze weitere bezügliche That-sachen auffinden; vielleicht gelingt es damit wesentliche Unterscheidungsmerkmale für die verschiedenen Arten des Quarzes festzustellen. Seit Jahren bin ich bemüht eine Sammlung von verkrüppelten und mißbildeten Krystallen zu schaffen, ein wahres Spital, nicht um zu heilen, — die Krystalle heilen sich selbst, — sondern zum Studiren, um zu lernen, wie der Krystall heilt, und damit zugleich wie er baut.

Wer den Quarz aufmerksam beobachtet, wird, besonders bei der Heilung gestörter Flächen, eine zwiefache Bildungsrichtung oder vortretende Thätigkeit auffinden können: einmal geht eine solche von der Hauptaxe etwa senkrecht auf die Flächen *P*, sie zeigt sich äußerlich in dem Vortreten von kleinen Krystallköpfen auf denselben: dann aber ziehen auch feine Lagen von den Gipfelkanten aus über die Flächen *P* hin; es bildet sich Blatt über Blatt, deutlich manchmal mit dem bloßen Auge zu sehen. Freilich bleibt es dunkel wie diese Blättchen wieder sich bilden, und wie sie untereinander sich verbinden und verwachsen, so daß der Bruch des Krystalls als muschlich sich zeigt.

Lange habe ich mich bemüht den Unterschied, welchen man gewöhnlich zwischen dem gemeinen Quarz und dem

Bergkrystalle macht, aus und in dem Vorherrschen der einen oder der anderen Bildungsrichtung zu erklären, ohne damit zu einem klaren Abschlusse zu gelangen, bis endlich Dr. Volger mir rieth, diese ganze Unterscheidung zur Seite zu lassen und eine bestimmtere zu suchen. So habe ich es unternommen, aus der Art und Weise wie der Krystall seine Heilung herstellt, auf die verschiedene Art der Quarze selbst einen Schlufs zu ziehen. In dieser Beziehung möchten zu sondern seyn:

1. Die Quarze des Taunus besonders von Usingen und Griedel; sie sind höchst wahrscheinlich zusammenzustellen mit denen von Meissau, welche Haidinger beschreibt. Bei Störungen dieser Krystalle treten kleine Köpfchen $P. \propto P$ vollständig und scharf begränzt aus der lückenhaften, zusammengeknickten Gesamtfläche P , aus dem unregelmäßig gebauten Prisma aber $\propto P. P$ hervor, ohne weitere Secundärflächen. Die Gipfelkanten $P:P$ sind am sorgfältigsten ausgebildet, die Flächen daselbst geglättet. Bei einem Querschnitt senkrecht auf die Hauptaxe zeigt sich oft eine milchige Streifung, welche von den Kanten eines sechsseitigen Kerns aus, etwa rechtwinklich nach den äußeren Pyramidalflächen des Krystalls, hinzieht, und in welcher unzählige kleine Flächen P geordnet und zusammengereiht erscheinen. Zwischen diesen Faser- oder Stengelbündeln liegen an den sechs Krystallecken dunkel gefärbte Keile oder Zwickel (wie die Ausschnitte von Haidinger bezeichnet worden sind), welche gegen das Licht gehalten durchsichtig und heller als die streifige Bildung sich darstellen. Solche Krystalle sind auffallend leicht zu spalten parallel einer Fläche P , aber die Spaltfläche geht in den Zwickeln oder Ausschnitten in muschligen Bruch über.

Es fehlt mir an hinreichendem Material, um untersuchen zu können, ob hieher auch die Freiburger drusigen Quarze gehören, welche bei Auflagerung von Eisenkies die Nachbarschaft der Pyramidalflächen zwar geglättet haben, den inneren Raum der Flächen aber mosaikartig, theils vortre-

ten, theils zurücksinken lassen. Das Gleiche gilt von den sogenannten »Durchkreuzungszwillingen« von den Faröerinseln und von Oberstein.

2. Die Quarze von Schemnitz, welche besonders durch Auflagerung einer dicken Kruste von Bitterspath, Kalkspath, oder von jetzt malachitischen Resten eine Störung erfuhren. Bei ihnen ist vor Allem der skelettartige Aufbau und das säulige Aufstreben bemerkenswerth. Oft sind nur die Richtungen der Axen und die Kanten körperlich ausgefüllt, der mittlere Theil der Flächen ist leer oder es zeigt sich dasselbst ein Aufschichten von Blättern in der Richtung von P . Zuweilen zieht sich der leere Raum von R durch die Kante $R: \propto R$ nach dem Prisma herab. Die äußere Gestalt scheint stets $P. \propto P$ zu seyn, allein auf der Pyramide tritt — R oft mikroskopisch klein zurück; die Prismenfläche unterhalb $+R$ steigt in solchen Fällen treppig zu diesem hinauf. Die an dem Prisma anliegenden Winkel der Flächen P sind manchmal in deutlicher Blätterbildung abgerundet. Diesen Quarzen ist die Taubenhausform eigen, andererseits aber auch durch das Abstreben säuliger Theile eine Ruthenform, eine Verästelung, in welcher aber die Gesamtgestalt des Quarzes festgehalten wird. Von Einschlüssen gehören hierher die sogenannten Wassertropfen oder Luftbläschen, welche besonders häufig auf Elba, auch im oberen Wallis und in den Tyroler Alpen beim Pfitscher Joche gefunden werden ¹⁾. Hieher dürfte wohl der gestörte Krystall von Pregatten zu rechnen seyn, welcher in den Annalen 1856 Bd. 97 beschrieben, in Fig. 13 Taf. V dargestellt ist. Ob die merkwürdigen Krystalle von Zinnwald hieher gehören, bleibt zweifelhaft. Diese schon von Breithaupt beobachtet, von Innen heraus zersprengt, — wie Söchting wohl mit Recht vermuthet — durch Glimmer, haben auch äußerlich kleinere, säulige Krystalle aufgelagert, aber diese nicht in paralleler Axenstellung oder das Prisma convex wie bei dem Amethyste

1) Vergl. die Abhandlung über den Quarz, in d. Abb. der Senkenberg. Ges. Bd. III, S. 9, Fig. 8 und 12.

von Porkura, sondern das Prisma concav, beide Pyramiden nach außen abgewendet vom Stammkrystall.

3. Die Quarze des Maderanerthals, bei weitem die reichste Fundstätte zum Studium der Fortbildung der Krystalle. Die Störung war hier hauptsächlich durch Kalkspathtafeln verursacht worden. Nach Wegführung oder nach Umwandlung derselben erfolgte eine Ergänzung des Krystalls, ein Durchwachsen des Sagenitnetzes, ein Umbüllen des Amianthfeldes, ein Ueberkleiden der Helminthaufen. Bei den Krystallen aus dem Dauphiné verursachte eine äußerlich aufgelagerte kieselige Substanz, aus welcher kleine Quarze sich entwickeln, die Störungen. Diese Art zeigt die mannigfachsten secundären Flächen, neben $\pm R$ und ∞R besonders $2P2$, $6P\frac{5}{3}$ oder $4P\frac{4}{3}$, $3R$ oder $4R$. Nie treten scharfkantige Köpfchen aus den Flächen P heraus, nur flach gewölbte, abgerundete Formen von Infeln, oft in größserer Anzahl, parquetartig. Die Landkartenbildung auf den fortwachsenden Behinderungsflächen ist bei diesen Krystallen allein zu finden. Sie bieten, so z. B. das Vorkommen von Carrara, die reinsten, durchsichtigsten und festesten Krystalle; die muschelige Form des Bruchs ist bei ihnen am gleichmäsigsten und tiefsten.

Am beachtenswerthesten mögen hier die Krystalle von Guttannen seyn. Websky hebt mit Recht hervor, daß hier eine Weiterbildung stattgefunden. Tiefe Löcher zeigten noch Spuren von Strahlstein und Pistazit. Diese Löcher, so sagt er weiter, sind mit konischen Zapfen ausgekleidet, welche eine raue Oberfläche haben, jedoch nach gewissen Richtungen hin schimmern. Bei diesen Krystalltheilen hört ein jedes Messen auf, eine zugerundete Fläche geht in eine andere über, kaum sind bestimmte Kanten zu bezeichnen. Statt der Gipfelkanten zieht sich in der Richtung $-\frac{1}{2}R$ eine nach unten breiter werdende Fläche hin; diese scheint wieder in ein $2P2$ überzugehen, oder in ein $6P\frac{5}{3}$, selbst das Einspiegeln giebt hier keine Gewißheit mehr. In der Richtung der Prismenflächen treten eichelartig hie und da kleine ebene, in die Breite gezogene Stellen ∞P aus den

abgerundeten Formen vor; auch die Pyramidalflächen sind oft setzenhaft erfüllt, nach dem Gipfel zu ausgefasert, oder wie in Tutenformen zusammengestellt, die Spitzen nach oben, gegen die Hauptaxe gerichtet.

Dreifach finden sich die konischen Gestalten gerichtet, theils in der Hauptaxe parallel der Hauptaxe des Gesamtkrystalls, und zwar den Gipfel entweder oben, oder aber nach unten gestellt; theils auch rechtwinklich auf der Hauptaxe des Stammkrystalls. In diesen drei Richtungen scheinen die Kegel sich öfter förmlich zu durchdringen, oder in einander zu wachsen; Websky beschreibt die Fläche $-\frac{1}{2}R$ als ganz rauh und mit stacheligen Zapfen bedeckt, die Oberfläche der konischen Zapfen als rauh, jedoch nach gewissen Richtungen hin schimmernd. Am seltensten ist die dritte, die horizontale Lagerung der Kegel zu beobachten, wenn diese nicht überhaupt nur als Zusammenstellung eines oberen und eines unteren Kegels anzusehen wäre. In dieser Weise aber bilden sie zuweilen eine zahnige Kante des Prisma $\propto P : \propto P$. Die Zähne sind nach der Kante hin gerichtet zugespitzt, die sie bildenden gewölbten Flächen ziehen sich zum Theil weit in die Prismenfläche rinnenartig hinein, in der Richtung der Prismenstreifung.

Es scheint dafs die Färbung der Quarze durch den Bau derselben wesentlich bedingt sey. Die schöne blaue Farbe, so sagt mit Recht Quenstedt, mufs man wohl als das wesentlichste Kennzeichen der Amethyste ansehen. Andere Handbücher der Mineralogie geben für den Quarz alle möglichen Farben an, nur nicht das Violblau, welches allein dem Amethyste vorbehalten bleibt. Sehen wir uns im Bereiche der Quarze um, so finden wir die Amethyste vorzugsweise in der oben beschriebenen zweiten Art, bei den Schemnitzer Quarzen. Die meisten derselben haben einen blafs röthlichen Anflug, die tiefere Färbung ist, gewöhnlich unregelmäfsig vertheilt, in dem Gipfel oder den Gipfelkanten vorherrschend. Die verästelten Krystalle sind zwar bei dem Schemnitzer Vorkommen zum Theil weifs, in Porkura, Siebenbürgen, dagegen tief purpurfarben. Die Tau-

benhausformen von Schemnitz sind meist bläuviolett, diejenigen von Oberwallis, vom Baikalsee, von der Alp Schwarzenstein in Tyrol, und der Ober-Pfalz (Hörlberg), sind fleckig, aber tiefer gefärbt. Vielleicht der schönste Oberwalliser Amethyst befindet sich in der Hessenbergischen Sammlung; er stammt vom Caplan Meyer in Andernach. Die dreifach nach der einen, doppelt nach der andern Seite gegipfelte Krystallgruppe, sitzt in paralleler Axenrichtung auf graugefärbtem Bergkrystalle; hie und da erkennt man gesonderte Blätterbildung, auf welche auch zwei schöne Wasserblasen hinweisen.

Auffallend ist es, daß bei dem dritten Vorkommen des Quarzes, unter den Krystallen des Maderanerthales, die Amethystfarbe nicht vorkommt, dagegen sehr häufig die braune und schwarze Farbe der Rauchquarze und der Morione. Die schönsten Krystalle dieser Art finden sich am Crispalt, am Thierberge und auf der Strahleck, meist mit großen Flächen $2P2$, $4P\frac{1}{3}$ und $6P\frac{2}{3}$. Wo in anderen Krystallen Reste von Eisen- oder von Kupferkies eingewachsen sind, da zeigt sich die gelbe Ockerfarbe. Auf Krystallen von Oisans hat sie ganze Drusen äußerlich überzogen.

Die erstgenannte Art der Quarze bleibt noch näher zu untersuchen, ihre Gränze festzustellen. Es fragt sich ob hierher alles, was man gewöhnlich als gemeinen Quarz bezeichnet, zu rechnen sey, namentlich also die Quarzdrusen der Erzgänge und der Melaphyre. Die Krystalle des Taurus selbst haben, besonders in den Eisengruben von Griedel, eine rauhgraue Färbung; in Königstein sind sie nicht selten schmutzig röthlich grau. Die gleiche Farbe haben meist die Drusen von Oberstein, daselbst findet sich aber auch sehr schöner blasser und tief gefärbter Amethyst, oft in Eisenkiesel oder in Rauchquarz übergehend. Das schöne dunkle Schwarz zeigt sich gewöhnlich wo Zinnober ein- und überwachsen ist.

Bei zweien größeren violettgefärbten Pyramiden von Oberstein habe ich eine schmale langgestreifte Fläche ge-

funden, welche $2P2$ seyn könnte (?), im Uebrigen aber stets nur P und ∞P . Die Infulbildung tritt an größeren Krystallen oft in überraschender Schärfe auf, zuweilen auch in abgerundeten Formen, als Zitzenbildung. Der Bruch ist ein muschlicher, aber er scheint flacher zu seyn als bei den Maderaner Krystallen. Auch die Amethyste von Brasilien, welche meist nur in abgebrochenen Köpfen zu uns herüberkommen, wären noch mit dem Obersteiner Vorkommen zu vergleichen, und die gestörte Bildung der grünen Krystalle von Traversella zu untersuchen; zuletzt auch die Veranlassung des nicht selten vorwiegenden Auftretens der steileren Rhomboëder von Airola, von Oberwallis und vom Simplon.

So zeigt sich auch hier wie bei den künstlich hergestellten Krystallen, welche verstümmelt, in der Mutterlauge mit übereilter Ergänzung die Weise des Bauens offen legen, daß die Secundärflächen, insbesondere beim Quarze, die sogenannte Fläche $-\frac{1}{2}R$, bloß einen unvollendeten Zustand darstellen, einen Uebergangsbau, und dieser wieder scheint uns eine Andeutung zu geben über die Art, wie der Krystall überhaupt baut, nicht in oberflächlicher Auflagerung, durch irgend welche Kraft, angezogener herbeigeführte Atome oder Molecüle, sondern in weit kunstvollerer Vertheilung, Verschränkung und Verwebung der den Krystall bildenden Theile. Mit ziemlicher Sicherheit kann wohl aus der Art wie die Krystalle von Guttannen sich ausheilen, geschlossen werden, daß die Krystallbildung nicht nothwendig in geradliniger Richtung erfolgen müsse, wenn auch das Resultat schließlich stets gerade Kanten und Flächen darstelle, daß die abgerundeten Flächen und geschwungenen Formen der Krystalle mit der Vollendung des Krystallbaus verschwinden müssen, und daß eine Figur wie sie unter No. 24 von Websky ideell reconstruirt ist, in der Wirklichkeit schwerlich vorkommen wird.

VIII. *Ueber unipolare Reizung;*
von Julius Budge, Professor in Greifswald.

Nachdem ich vor einiger Zeit Versuche über Reizungsercheinungen an offenen Inductionskreisen gemacht hatte (s. diese Annalen 1859, S. 482), war es mir interessant, zu erfahren, ob auch durch den constanten Strom ähnliche Phänomene sich darbieten, wenn man bedeutende Stärke anwenden kann. Bekanntlich wurde schon von J. Gasiot (diese Ann. Bd. 65, S. 476) eine Batterie von 3520 Plattenpaaren, welche mittelst Regenwassers geladen waren, zu diesem Zwecke gebraucht und bei offener Säule zeigten sich galvanische Wirkungen. Kürzlich war eine vortreffliche Gelegenheit zu solchen Beobachtungen geboten, indem auf der Universität Kharkoff in Rußland eine Batterie von 1000 Grove'schen Elementen aufgestellt war und zu Versuchen benutzt werden sollte. Ich bat Hrn. Prof. Lapchine, einige Fragen, welche ich vorlegte, zu prüfen, welches er bereitwillig zu thun die Güte hatte. Er theilte mir mit, dafs wenn ein Pol auf die Haut des Gesichts, der Lippe, der Finger oder auf die Zunge gebracht wurde, ein schwach stechendes Gefühl entstand. Der Geschmack des Kupferstreifens war etwas säuerlich. Diese Wirkungen traten aber nur dann ein, wenn der andere Pol zur Erde abgeleitet war, nicht wenn er auf der Porcellanplatte des Tisches isolirt lag. Gebrauchte er unipolar eine runde metallische Bürste, so brachte dieselbe ein schmerzhaftes Gefühl und rothe Flecken hervor, welche mehrere Tage zu sehen waren.

Auf feuchte Haut war die Wirkung stärker, als auf trockne, also umgekehrt, als wenn man den inducirten Strom gebraucht, wie ich an dem angeführten Orte gezeigt habe. Auch war die Wirkung an dem einen Pole der Batterie schwächer bei einiger Entfernung des Drahtes von

der Haut, wie bei größter Nähe. Auf den Schenkelner-
ven des Frosches angewendet, entstanden durch die uni-
polare Reizung bedeutende Zuckungen.

IX. Ueber eine fluorescirende Flüssigkeit aus der
Wurzelrinde von *Rhamnus frangula*;
vom Fürsten Salm-Horstmar.

Bei der Untersuchung der in der Wurzelrinde von Rha-
mus frangula enthaltenen verschiedenen Farbstoffe, erhielt
ich zufällig eine ätherische Lösung mit schön grünlich-blauer
Fluorescenz auf folgende Weise.

Die Wurzelrinde wurde mit Alkohol von 85 Proc. extra-
sirt, das Extract im Platintiegel im Wasserbade eingetrock-
net, auf ein Sandbad gestellt, der Tiegel mit einem Blätt-
chen Filtrirpapier bedeckt, darauf eine Glasscheibe gelegt,
die einen Becher mit Eiswasser trug und das Sandbad eine
Stunde auf 150° C. erhitzt, wodurch sich eine Menge Kry-
stalle von Rhamnoxanthin an dem Papier sublimirt hatten.
Die Krystalle wurden abgenommen vom Papier und das,
was das Papier jetzt noch gelb färbte, durch Aether ausge-
zogen. Die dadurch erhaltene gelbe Flüssigkeit zeigte direct
keine Fluorescenz, nur im Kegel des Brennglases war die
Fluorescenz sichtbar. Als aber zufällig bei einer zweiten
Darstellung feines weißes Schreibpapier anstatt des Filtrir-
papiers genommen wurde, gab das von den Krystallen be-
freite, fast chromgelb gefärbte Papier einen Auszug mit
Aether, der stark grünlichgelb fluorescirte, sowohl im Ta-
geslicht als im Lampenlichte und am lebhaftesten in den vio-
letten Strahlen des Sonnenspectrums. Als dagegen die von
dem Schreibpapier abgenommenen Rhamnoxanthin-Krystalle
in Aether gelöst wurden, zeigte die Lösung keine Spur Fluor-
escenz, selbst nicht im Lichtkegel der Linse.

Um den Grund zu finden, warum das leimhaltige Schreibpapier obige Fluorescenz so sehr verstärkt hatte, zog ich Filtrirpapier durch eine Lösung von reiner *frischer* Gelatine, trocknete und stellte damit den obigen Versuch an; aber es zeigte der Aetherauszug ebensowenig Fluorescenz wie beim Versuch mit reinem Filtrirpapier. Ebensowenig gelang es mit einem Filtrirpapier das mit einer gekochten Mischung von Gelatina und Alaun planirt war. Nachdem ich aber diese zum Planiren angewandte Mischung vorher durch sehr wenig faulen Käse in den Zustand anfangender Fäulniss versetzt, und das Filtrirpapier damit planirt hatte, so leistete es bei obigem Sublimationsversuch denselben Dienst wie jenes Schreibpapier, indem der betreffende Aetherauszug dieselbe Fluorescenz entschieden verstärkt zeigte *ohne* Brennglas.

Der Grund liegt also wohl in einer katalytischen Einwirkung jener anfangenden Fäulniss des Leims auf Rhamnoxantin oder auf einen sich mit demselben verflüchtigenden besonderen Stoff.

Zieht man die Wurzelrinde direct mit Aether aus, so zeigt die orangegelbe Lösung nur kaum eine Spur von bläulicher Fluorescenz im Lichtkegel des Brennglases. Legt man aber einen Streifen Schreibpapier so hinein, daß er zwei Zoll aus der Flüssigkeit heraussteht und giebt dem Probirglas eine geneigte Lage, so erscheint nach 24 Stunden eine ziemlich verstärkte Fluorescenz. Das Schreibpapier für sich giebt mit Aether *keine* Spur von Fluorescenz.

Es verdient noch bemerkt zu werden, daß sich das obige gelbe Sublimat, *vorzugsweise* weit stärker an das Schreibpapier ansetzt, als an Filtrirpapier, auch wenn Letzteres mit *frischer* reiner Gelatina planirt ist. Befestigt man nämlich ein Stückchen Schreibpapier auf die innere Fläche des andern Papiers, so zeigt sich dieses Resultat bei gleichen Umständen.

Wird das durch die Sublimation gelb gefärbte Schreibpapier mit Alkohol ausgezogen, so zeigt die gelbe Lösung *keine* deutliche Fluorescenz. Setzt man nun etwas Aether

zu, so erscheint die blaue Fluorescenz im Sonnenlicht deutlich.

Der Aetherauszug aus dem durch obige Sublimation gelb gefärbten reinen *Filtrirpapier*, der wie oben bemerkt nur Spuren von Fluorescenz zeigt, wird durch einen in die Lösung gestellten Streifen Schreibpapier sehr bald lebhaft fluorescirend.

Im Januar 1860.

X. Ueber das specifische Gewicht des Bleies; von F. Reich.

(Aus einem vom Hrn. Verf. übersandten Aufsatz im Jahrb. für d. Berg- und Hüttenmann 1860.)

Die abweichenden Angaben von Brisson ¹⁾, Guyton-Morveau ²⁾, Kupffer ³⁾, Karsten ⁴⁾ und Berzelius ⁵⁾ über das specifische Gewicht des Bleies, veranlassten den Verf. eine neue Bestimmung desselben vorzunehmen.

Ein aus reinem essigsaurem Bleioxyd dargestelltes Blei, in welchem bei Auflösung von mehr als 30 Grm. nur 0,007 Proc. Eisen aufgefunden werden konnte, gab ihm, reducirt auf 0° C., auf die größte Dichtigkeit des Wassers und den luftleeren Raum, das spec. Gewicht:

11,3695 und 11,3683

und zwischen Papier breit geschlagen, nach sorgfältig wieder blank gemachter Oberfläche

11,3675.

1) Die spec. Gewichte der Körper; übersetzt von Bleemhof, 8^o Leipzig 1795.

2) Gilb. Ann. Bd. 34, S. 214.

3) Ann. de chim. et phys. T. 40, p. 340.

4) Schweigg. Journ. Bd. 65, S. 413.

5) Lehrbuch; wahrscheinlich aus Musschenbroek's *Introduct. ad phil. nat. T. II. p. 540* entlehnt.

Wenn man daher das spec. Gewicht des reinen Bleies bei 0° C. gegen Wasser von der größten Dichtigkeit zu 11,370

annimmt, wird man sicherlich nicht viel fehlen.

Zur Reduction der beobachteten specifischen Gewichte diene die Formel:

$$a = R^3 [\gamma q - (q - 1) \alpha]$$

worin: a das wahre spec. Gewicht bei 0° C.; R^3 das Volumen des Körpers bei t° C., wenn das bei 0° C. = 1 gesetzt wird, so dafs, angenommen die lineare Ausdehnung des Bleis von 0° bis 100° C. sey 0,00285, für Blei $R^3 = 1 + \frac{3 \cdot 0,00285 \cdot t}{100}$ ist; γ das spec. Gewicht des Wassers bei t° C., dasselbe bei der größten Dichtigkeit = 1

gesetzt; α das spec. Gewicht der Luft gegen Wasser; q das rohe spec. Gewicht des Körpers, gefunden durch Division seines absoluten Gewichts durch seinen Gewichtsverlust in Wasser. Es ist dann auch

$$e = \gamma q - (q - 1) \alpha.$$

Das wahre spec. Gewicht des Körpers bei der Temperatur t° C., vorausgesetzt, dafs die Temperatur bei beiden Wägungen und die des Wassers gleich gewesen sey. α ändert sich bekanntlich mit dem Barometerstande und der Temperatur: man kann es aber, wenn nicht ganz abnorme Verhältnisse obwalten, ohne merklichen Fehler zu 0,0012 annehmen.

Schon Musschenbroek beobachtete, dafs das Blei durch Druck an seiner Dichtigkeit abnehme. Brisson sagt, dafs das Blei durch Hämmern nicht dichter werde, und dafs, wenn er ein Mal dadurch eine Vermehrung von $\frac{1}{18}$ erhalten habe, dieses einigen zurückgebliebenen Höhlungen zuzuschreiben seyn möchte. Specieller beschäftigte sich Guyton-Morveau mit diesem Gegenstande ¹⁾. Er findet, dafs das Blei durch Zusammenpressen, Hämmern, Drahtziehen und Walzen deshalb scheinbar an Dichtigkeit abnehme, weil es wegen seiner Weichheit leicht ausweicht

1) Gilb. Ann. Bd. 34, S. 214.

und dabei Risse bekommt. Durch vorsichtiges Pressen in einem Ringe, wobei jedes Ausweichen vermieden wurde, beobachtete er jedoch eine Vermehrung des spec. Gewichts von 11,358 auf 11,388.

Der Verf. untersuchte das spec. Gew. eines und desselben unter Walzen ausgestreckten Bleistücks und fand dasselbe bei einem rohen gegossenen Blocke, von welchem die Probe, um Druck zu vermeiden, nicht abgehauen, sondern abgesägt worden,

11,372 bei 24° C., corr. 11,352

von dem mehrfach durch die Walzen gegangenen, doch noch wenig gestreckten Stück

11,376 bei 24° , 1 C., corr. 11,358.

Nach dem Auswalzen bis auf $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke und vor der Theilung zum Behufe dünneren Auswalzens zu Blech

11,372 bei 24° C., corr. 11,354

von dem $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Bleche

11,383 bei 24° C., corr. 11,365.

Es ist daher nur bei dem letzten Auswalzen zu ziemlich dünnem Blech eine geringe, jedoch unzweifelhafte Verdichtung eingetreten.

XI. Tafel zur Zurückführung der Eigenschwere fester Körper auf $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C., nach Stampfer berechnet vom Grafen F. G. Schaffgotsch.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	1,04	1,03	1,02	1,01	1,00	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95
11	0,94	0,93	0,92	0,91	0,90	0,89	0,88	0,87	0,86	0,84
12	0,83	0,82	0,81	0,80	0,78	0,77	0,76	0,75	0,74	0,72
13	0,71	0,70	0,68	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59
14	0,57	0,56	0,54	0,53	0,51	0,50	0,48	0,47	0,45	0,44
15	0,42	0,41	0,39	0,38	0,36	0,34	0,33	0,31	0,30	0,28
16	0,26	0,25	0,23	0,21	0,20	0,18	0,16	0,14	0,13	0,11
17	0,09	0,07	0,05	0,04	0,02		0,02	0,04	0,05	0,07
18	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
19	0,29	0,31	0,33	0,35	0,37	0,39	0,41	0,43	0,45	0,47
20	0,49	0,51	0,53	0,56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,67	0,69
21	0,71	0,73	0,75	0,78	0,80	0,82	0,84	0,87	0,89	0,91
22	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03	1,05	1,08	1,10	1,12	1,15
23	1,17	1,20	1,22	1,25	1,27	1,30	1,32	1,34	1,37	1,39
24	1,42	1,44	1,47	1,50	1,52	1,55	1,57	1,60	1,62	1,65
25	1,67									

Erklärung. — Die Zahlen neben den wagrechten Reihen bezeichnen Grade nach Celsius und die Zahlen über den senkrechten Reihen Zehntel eines Grades. Die in Reihen geordneten Zahlen geben an, um wie viele Tausendtheile ihrer selbst eine zwischen $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 25° gefundene Eigenschwere zu erniedrigen und eine zwischen 10° und $17\frac{1}{2}^{\circ}$ gefundene zu erhöhen ist, damit sie für $17\frac{1}{2}^{\circ}$ gelte.

Es sey z. B. für Magnesium bei $10^{\circ},1$ gefunden 1,735, so giebt die Tafel $1,735 + 0,0017 \times 1,03 = 1,735 + 0,002 = 1,737$ bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$. Aus 21,432, gefunden für Platin bei $24^{\circ},9$, wird $21,432 - 0,0214 \times 1,65 = 21,432 - 0,035 = 21,397$ bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$.

Die Tafel taugt auch zur Berechnung auf jede andere Temperatur innerhalb 10° und 25° .